

Infrarotellipsometrische Untersuchungen zur
Oberflächenverstärkten Infrarotabsorption
(SEIRA – Surface Enhanced Infrared Absorption)

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Herrn Dipl.-Chem. Martin Buskühl
geboren am 20. Juli 1969 in Mülheim/Ruhr

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. Michael Linscheid

Gutachter:

1. Prof. Dr. Michael Linscheid
2. Prof. Dr. Kay Niemax
3. Prof. Dr. Peter Reich

eingereicht am: 25. März 2003
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 2003

Danksagung

Mein allererster Dank gilt meiner Frau, meinen Eltern und meinen Schwiegereltern. Sie haben während der ganzen Zeit viel Geduld mit mir haben müssen, mich in schwierigen Phasen der Dissertation bestärkt und mir Mut und Kraft gegeben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Korte. Er hat mir insbesondere nach dem ersten Drittel der Arbeit für fachliche Diskussionen immer zur Verfügung gestanden, die Betreuung der Arbeit übernommen und wertvolle Tipps und Hilfestellungen gegeben. Hinzu kommt sein persönliches Engagement. Alles zusammen hat entscheidend zum Gelingen der Dissertation beigetragen.

Ein ganz großer Dank gilt auch meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Linscheid, der die Fernbetreuung der Arbeit übernommen und mich immer mit Rat und Tat unterstützt hat. Auch hat er mich freundlich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen und mir interessante Aufgaben überlassen.

Bei Herrn Prof. Dr. Niemax (ISAS-Dortmund) und Herrn Prof. Dr. Reich (BAM-Berlin) möchte ich mich ganz herzlich dafür bedanken, daß sie sich zur Begutachtung der Arbeit bereit erklärt haben.

Der gesamten Arbeitsgruppe IR-Spektroskopie (Frau I. Fischer, Frau Dr. Geiger, Herr Dr. Hinrichs, Herr Dr. Korte, Herr Dr. Röseler, Herr Dr. Schade, Herr Dr. Schrader) gilt mein Dank für die gute und konstruktive Zusammenarbeit, die vielen fachlichen Auseinandersetzungen, die Hilfe bei schwierigen Fragen und v.a. die Instandhaltung des Ellipsometers. Herrn Dr. Röseler ist es u.a. zu verdanken, daß die spektroskopische Ellipsometrie im Routinebetrieb eingesetzt werden kann. Bei den Mitarbeitern aus der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Sanders bzw. Herrn Hinte bedanke ich mich für die tatkräftige Unterstützung. Herrn Giese aus dem ISAS-Dortmund gilt mein besonderer Dank für seine Hilfe im Umgang mit der Bedampfungsanlage. Allen Mitarbeitern und Gästen des ISAS möchte ich für die freundliche Atmosphäre danken.

Besonders hervorheben möchte ich Frau Dr. Geiger, Herrn Dr. Heitmann, Herrn Okruss und Herrn Dr. Schrader. Diese vier Personen haben mir in ihrer jeweils eigenen Art ein behagliches Klima im Institut und darüber hinaus geschaffen. Dafür bin ich sehr dankbar.

Bei Herrn Prof. Dr. Brehmer und seiner Arbeitsgruppe – speziell Herrn Dr. Katholy – vom physikalischen Institut der Universität Potsdam möchte ich mich für die unkomplizierte Nutzung der Reinräume und Geräte für die LB-Beschichtungen und die Nanopartikelexperimente bedanken. Mit Herrn Dr. Katholy konnte ich über viele verschiedene Themenbereiche der Arbeit ausführlich diskutieren. Dadurch kommt ihm ein nicht unerheblicher Anteil am Gelingen der Arbeit zu. Aufgrund seiner freundlichen Art bin ich immer sehr gerne nach Potsdam gefahren. Bei Herrn Dr. Reiche und Herrn Stiller bedanke ich mich für ihre Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. Richter vom Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik (FBH) in Berlin danke ich, daß er mir die Messungen der Schichtleitfähigkeiten ermöglicht hat. Herr Dr. John, Herr Dr. Wittrich, Herr Dr. Weixelbaum und Herr Franke haben mir durch die Bedienung der im FBH verfügbaren Geräte maßgeblich bei der Bearbeitung der Nanopartikelexperimente geholfen.

Frau Dr. Jacobi vom Physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster hat dankenswerterweise einige LB-Filme präpariert und war mir bei der Aufnahme einiger AFM-Bilder behilflich.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Richter aus dem Projekt „Digitale Dissertation“ der Humboldt-Universität zu Berlin für seine unermüdliche Unterstützung im Umgang mit $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$.

Zu guter Letzt möchte ich mich auch ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Klockow für seine Hilfe und sein Vertrauen bedanken.

Vorbemerkungen zum Text

In dieser Arbeit gibt es zwei verschiedene Angaben zu den Schichtdicken der Inselfilme. Die geraden und glatten Angaben (4, 6, 8, 10, 12, usw.) beziehen sich üblicherweise auf die Messungen des Schwingquarzes während der Bedampfungsprozedur. Angaben mit Dezimalstellen beziehen sich üblicherweise auf die mit Hilfe der Ellipsometrie ermittelten Schichtdicken. Im Normalfall ist mit d die massenäquivalente, über den Schwingquarz bestimmte Schichtdicke gemeint. Wenn die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke verwendet wird, werden das Symbol d als auch die Einheit nm mit dem Index „E“ für Ellipsometrie ergänzt.

Für die Erstellung dieses Textes wurden im wesentlichen die IUPAC-Richtlinien befolgt.* Daher wurden die an den meisten verwendeten Geräten in Torr angezeigten Drücke in Pascal umgerechnet. Entsprechend wurde mit der vielfach verwendeten Längeneinheit Ångström verfahren und die Werte in Nanometer angegeben. An einigen Stellen wird jedoch weiterhin Ångström verwendet, dann jedoch im Zusammenhang mit Angaben oder Diagrammen aus der Literatur. Ebenso wurde auch bei der Bezeichnung chemischer Stoffe auf die IUPAC-Nomenklatur geachtet. Jedoch auch hier gibt es Ausnahmen.

Die Literaturzitierung sowie das Literaturverzeichnis wurden gemäß der Norm DIN 1505 des Deutschen Instituts für Normung aus den Jahren 1984 und 1995 angelegt. [105, 106]

In Kapitel 2 bezeichnen die Begriffe „Substrat“ und „Probe“ je nach Zusammenhang verschiedene Materialien. Im allgemeinen ist mit dem Begriff „Substrat“ das Trägermaterial (Glas oder CaF_2) für die Bedampfungsvorgänge gemeint. Mit dem Begriff der „Probe“ wird in diesem Zusammenhang die Kombination aus Trägermaterial und aufgedampfter Schicht bezeichnet. Für die LB-Film-Experimente (siehe Kapitel 2.3.7 und 2.4.5) müssen die Begriffe neu definiert werden, da auch hier ein Film auf einen Träger aufgebracht wird und damit prinzipiell der gleiche Vorgang durchgeführt wird wie bei der Bedampfung. Im Rahmen der LB-Film-Experimente

*IUPAC-Nomenklatur-Homepage: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/>

ist das „Substrat“ eine Bezeichnung für das jeweilige Trägermaterial für die LB-Filme. Wird der LB-Film auf einen Inselfilm übertragen, ist der Inselfilm das Substrat, wird der LB-Film auf einen Glasträger übertragen, ist der Glasträger das Substrat. Der Begriff des „Substrates“ ist im Rahmen der Beschreibung der LB-Experimente aus dem Kontext zu verstehen. Die in diesem Zusammenhang beschriebene „Probe“ besteht aus dem jeweils verwendeten „Substrat“ (bestehend aus dem Trägermaterial Glas oder CaF_2 und/oder der Goldbedampfung) und dem LB-Film.

Die über die Ellipsometrie ermittelten Werte für den Brechungsindex n , den Absorptionsindex k und die Schichtdicke d_E entstammen gemeinsam einer Rechnung bzw. Modellierung. In einem iterativen Prozeß werden die gemessenen ellipsometrischen Spektren simuliert, indem die $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren aus jeweils einem n - k - d_E -Tripel berechnet werden. Dabei werden, wie in Kapitel 2.3.4.1 beschrieben, für die zu bestimmenden Größen n , k , und d_E jeweils Wertebereiche vorgegeben, in denen die Ergebnisse erwartet werden. Die Differenz zweier benachbarter Werte einer Größe betrug üblicherweise 0,05 Einheiten (ein Wert, der sich aus der Erfahrung im Umgang mit der Simulation unter Berücksichtigung u.a. von Genauigkeit und Plausibilität der Ergebnisse sowie Computerkapazitäten ergab). Daher liegen die Ergebnisse aus der Simulation auf diskreten Skalen. Da die Angaben für n , k und d_E direkt den Berechnungen entstammen, werden sie der Rechnung entsprechend mit zwei Nachkommastellen angegeben. Würden die Werte auf z.B. eine Nachkommastelle gerundet – insbesondere für die Schichtdicke wäre das überlegenswert – würden diese veränderten Schichtdickenangaben auch Veränderungen in den optischen Konstanten zur Folge haben.

Im Vorgriff auf einen Teil der Ergebnisse aus der Diskussion bzgl. der Inselfilme werden in den Kapiteln 1 und 2 aus der Gesamtheit sämtlicher erzeugter Schichten diejenigen als „Filme“ bezeichnet, deren Schichtdicke kleiner als 12 nm sind. Diese unterscheiden sich – wie gezeigt werden wird – u.a. durch ihre (teilweise) Transparenz von den dickeren „Schichten“ über 16 nm. Um diese Differenz auch sprachlich zu verdeutlichen, wurde diese Unterscheidung getroffen, die immer dann endet, wenn „Filme“ und „Schichten“ gemeinsam benannt werden. Dann wird allgemein von „Schichten“ gesprochen.

Ebenso kann das Zeichen Δ abhängig vom Zusammenhang verschiedene Bedeutungen besitzen. Üblicherweise ist mit Δ der ellipsometrische Parameter gemeint, der als Phasendifferenz in Gleichung 2.19 auf Seite 33 eingeführt wird. In allen anderen Fällen (z.B. $\Delta(\tan \Psi)$) wird Δ als Operator für eine Differenzbildung verwendet. Die Größe, deren Differenz gebildet wird, steht in Klammern hinter dem Δ .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	IR und SEIRA	1
1.2	Verwendung der Ellipsometrie als Meßmethode	6
1.3	Aufgabenstellung	8
2	Darstellung und Eigenschaften der Inselfilme	10
2.1	Nano- und Mikrostrukturen in Natur, Forschung und Technik	10
2.2	SEIRA-aktive Inselfilme in der Literatur	12
2.3	Präparation und Charakterisierung	16
2.3.1	Thermische Verdampfung	16
2.3.1.1	Prinzip der Bedampfung	16
2.3.1.2	Schichtdickenmessung	17
2.3.1.3	Durchführung der Bedampfung	18
2.3.2	Topographie	21
2.3.2.1	Meßprinzipien der verwendeten Geräte	21
2.3.2.2	AFM-Bilder von Inselfilmen	24
2.3.3	FTIR-Spektroskopie und spektroskopische Infrarotellipsometrie	25
2.3.3.1	FTIR-Spektroskopie	25
2.3.3.2	Physikalische Grundlagen der Ellipsometrie	28
2.3.3.3	Elliptische Polarisierung	33
2.3.3.4	Spektroskopische FTIR-Ellipsometrie	35
2.3.3.5	Durchführung der infrarotspektroskopischen Messungen	38
2.3.3.6	Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen	39
2.3.4	Die optischen Konstanten und die Schichtdicke	43
2.3.4.1	Berechnung der optischen Konstanten	43
2.3.4.2	Durchführung der Simulation	46
2.3.4.3	Simulierte n - k -Spektren	47
2.3.5	Elektrische Widerstandsmessung	47
2.3.5.1	Theoretische Überlegungen	47
2.3.5.2	Meßmethoden und Durchführung	49
2.3.5.3	Ergebnisse der Widerstandsmessungen	50

2.3.6	Reinigungsmethoden	52
2.3.7	Beschichtungen mit Langmuir-Blodgett-Filmen	53
2.3.7.1	Grundlagen der LB-Technik	53
2.3.7.2	Durchführung der LB-Beschichtung, Mes- sung und Auswertung	58
2.3.7.3	Ergebnisse	60
2.4	Diskussion	65
2.4.1	Grundlegende Eigenschaften von Goldschichten ver- schiedener Dicken auf Glassubstraten	65
2.4.1.1	Ellipsometrische Parameter	65
2.4.1.2	Optische Konstanten	69
2.4.1.3	Topographie	72
2.4.1.4	Widerstandsmessungen	74
2.4.2	Dielektrische Filme	80
2.4.2.1	Ellipsometrische Parameter der Proben und optische Konstanten der Inselfilme	80
2.4.2.2	Auswirkung der Substratreinigung	83
2.4.3	Spektrale Besonderheit – $\tan\Psi$ -Struktur	85
2.4.4	Goldschichten auf Calciumfluorid	89
2.4.5	LB-Filme auf Goldinselfilmen	94
2.4.5.1	Verstärkungsfaktoren der Inselfilme	94
2.4.5.2	Verstärkungsbewertung und E -Feld auf der Substratoberfläche	100
2.5	Zusammenfassung Inselfilme	110
3	Nanopartikelexperimente	114
3.1	Zielrichtung und Aufgabenstellung	114
3.2	Literaturstand Nanopartikel	117
3.3	Präparation und Charakterisierung	122
3.3.1	Präparation der Schichtenfolge	122
3.3.2	Oberflächenbehandlung	123
3.3.2.1	Plasmacleaner	123
3.3.2.2	Kontaktwinkel	124
3.3.2.3	Ergebnisse	126
3.3.3	Deposition der Nanopartikel	128
3.3.3.1	Aufschleuderverfahren (SpinCoating)	128
3.3.3.2	Tauchexperimente (Dipping)	128
3.3.3.3	Verwendete Nanopartikel	131
3.3.4	Plasmaprozesse	131
3.3.4.1	Plasmaeigenschaften und -erzeugung	131
3.3.4.2	Strukturierung im Ar-Plasma	132
3.3.4.3	Polystyrol-Entfernung im Sauerstoff-Plasma	133
3.3.5	Rasterelektronenmikroskopie	133

3.3.5.1	Funktionsweise eines REM	133
3.3.5.2	Durchführung der REM-Aufnahmen	134
3.3.6	Phasenverschiebung als Charakterisierungsmerkmal . .	135
3.3.6.1	Physikalisches Modell der Proben, Messung und Berechnung der Phasenverschiebung, Mehrschichtenproblematik	135
3.3.6.2	Ergebnisse der Messung der Phasenverschie- bung	141
3.4	Diskussion	144
3.4.1	Aufschleuderverfahren	144
3.4.1.1	Präparation der Nanopartikelschichten	144
3.4.1.2	Strukturierung im Ar-Plasma	150
3.4.1.3	Entfernung der PS-Kugelreste	154
3.4.2	Tauchexperimente	161
3.5	Zusammenfassung Nanopartikelexperimente	167
4	Die Essenz der Ergebnisse und Ausblick	170
	Literaturverzeichnis	174

Abbildungsverzeichnis

2.1	Frequenzänderung des Schwingquarzes während der Bedampfung	20
2.2	Scannerkopf des Beetle-UHV-SPM	22
2.3	Darstellung des Scannerkopfes, des Tripel-Helix-Probenhalters und des Nadelsensors	23
2.4	Schematische Darstellung der Bewegung des Probenhalters . .	23
2.5	Darstellung eines Schwingquarzes mit Tastspitze	24
2.6	AFM-Aufnahmen der Topographien eines 6 und eines 8 nm-Filmes	25
2.7	Schwingungen der Methylengruppe (CH_2) in einfachen Alkanen	26
2.8	Aufbau eines FTIR-Spektrometers mit Michelson-Interferometer	27
2.9	Snelliussches Brechungsgesetz für eine Grenzfläche	29
2.10	Snelliussches Brechungsgesetz an absorbierenden Medien . . .	30
2.11	Vielfachreflexionen in einer Schicht auf einem Substrat	32
2.12	Lineare, elliptische und zirkulare Polarisierung der Strahlung .	34
2.13	Entstehung elliptisch polarisierter Strahlung	35
2.14	Schematische Darstellung des Ellipsometers	36
2.15	Projektion der elliptisch polarisierten Strahlung sowie die in Abhängigkeit der Analysatorstellung experimentell ermittelten Amplituden	36
2.16	$\tan \Psi$ -Spektren (Glassubstrat, 4 nm- und 6 nm-Goldfilm auf Glas)	40
2.17	Δ -Spektren (Glassubstrat, 4 nm- und 6 nm-Goldfilm auf Glas)	40
2.18	$\tan \Psi$ -Spektren (8 nm-, 10 nm- und 12 nm-Goldfilm auf Glas) .	41
2.19	Δ -Spektren (8 nm-, 10 nm- und 12 nm-Goldfilm auf Glas) . . .	41
2.20	$\tan \Psi$ -Spektren (16 nm- bis 40 nm-Goldschicht auf Glas)	42
2.21	Δ -Spektren (16 nm- bis 40 nm-Goldschicht auf Glas)	42
2.22	Berechnete n -Spektren für unterschiedliche Schichtdicken . . .	48
2.23	Berechnete k -Spektren für unterschiedliche Schichtdicken . . .	48
2.24	Gemessene und berechnete Schichtwiderstände der Au-Filme .	51
2.25	Berechnete Schichtleitfähigkeiten σ_{\square} der Au-Filme	52
2.26	Schematische Darstellung des Spreitprozesses in einem Langmuir-Blodgett-Trog	54

2.27 Brewsterwinkelmikroskopaufnahme eines Uranylarachidat-LB-Filmes im Gleichgewichtszustand	55
2.28 π -A-Isotherme eines Uranylarachidat-LB-Filmes	56
2.29 $\tan \Psi$ -Spektren im Bereich der CH-Valenzschwingungen einer Uranylarachidat-LB-Monolage auf einem Goldinselfilm	60
2.30 $\tan \Psi$ -Spektren im Bereich der CH-Valenzschwingungen einer Stearinsäure-LB-Monolage auf einem Goldinselfilm	61
2.31 $\tan \Psi$ -Spektren der Abbildung 2.29 im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1}	63
2.32 $\tan \Psi$ -Amplituden der CH_2 -Valenzschwingungen bei LB-Multischichten auf Glassubstraten	63
2.33 Auftragung von Δ gegen $\tan \Psi$ der Gold-auf-Glas-Proben bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$	67
2.34 Korrelation zwischen Brechungsindex n und Absorptionsindex k der Au-Schichten bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$	70
2.35 Korrelation zwischen n , k und d bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$	71
2.36 Auflösungsprobleme bei AFM-Aufnahmen	72
2.37 REM-Aufnahme eines 6 nm-Goldfilmes	73
2.38 Aus ε'' berechnete Schichtleitfähigkeit für alle Proben zwischen 4 und 40 nm massenäquivalenter Schichtdicke	75
2.39 Vereinfachtes Modell eines Inselfilmes zur Berechnung von Schichtleitfähigkeiten	76
2.40 Berechnete Schichtleitfähigkeiten (nach dem vereinfachten Modell eines Inselfilmes)	78
2.41 Auftragung von Δ gegen $\tan \Psi$ der Proben bis 6 nm Goldschichtdicke bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$	81
2.42 Korrelation zwischen n und k der Au-Filme bis 6 nm Schichtdicke bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$	81
2.43 $\tan \Psi$ -Spektren von Proben verschieden dicker Goldschichten auf Glassubstraten zwischen 1100 und 1400 cm^{-1}	86
2.44 Simulierte $\tan \Psi$ -Spektren des Substrates sowie verschieden dicker Goldfilme auf Glassubstraten zwischen 1100 und 1400 cm^{-1}	87
2.45 Berechnete Amplituden- und Phasen-Spektren der Fresnel- und Airykoeffizienten im Bereich der $\tan \Psi$ -Struktur	88
2.46 Auftragung von Δ gegen $\tan \Psi$ der Goldfilme auf CaF_2 -Substraten bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$	90
2.47 Gemeinsame Darstellung n - k -Werte der Au-Filme auf CaF_2 - bzw. Glassubstraten bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$	91
2.48 Transmissionsgrad T gegen k der Au-Filme auf CaF_2 bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$	92
2.49 Transmissionsgrad T gegen n der Au-Filme auf CaF_2 bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$	92

2.50	Gemessener Transmissionsgrad der Au-Inselfilme-auf-CaF ₂ -Proben bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ gegen die Abweichungen des berechneten Transmissionsgrades von den gemessenen Werten . .	94
2.51	Durch <i>Direktvergleich</i> von Inselfilmprobe und Vergleichsprobe ermittelte Verstärkung der antisymmetrischen CH ₂ -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2918 \text{ cm}^{-1}$ in $\tan \Psi$ gegen n bzw. k der Inselfilme bei 2400 cm^{-1}	96
2.52	Durch <i>Direktvergleich</i> von Inselfilmprobe und Vergleichsprobe ermittelte Verstärkung der symmetrischen CH ₂ -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2848 \text{ cm}^{-1}$ in $\tan \Psi$ gegen n bzw. k der Inselfilme bei 2400 cm^{-1}	96
2.53	Durch <i>Kalibration</i> ermittelte Verstärkung der antisymmetrischen CH ₂ -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2918 \text{ cm}^{-1}$ in $\tan \Psi$ gegen n bzw. k der Inselfilme bei 2400 cm^{-1}	97
2.54	Durch <i>Kalibration</i> ermittelte Verstärkung der symmetrischen CH ₂ -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2848 \text{ cm}^{-1}$ in $\tan \Psi$ gegen n bzw. k der Inselfilme bei 2400 cm^{-1}	97
2.55	$\tan \Psi$ -Amplituden der LB-Vergleichsproben	98
2.56	n - k -Korrelation der mit LB-Filmen beschichteten 6 nm-Inselfilme	100
2.57	E -Feldkomponenten für eine massive Goldschicht, ein Glassubstrat und einen typischen Inselfilm	104
2.58	Optische Konstanten n bzw. k über den E -Feldkomponenten der auf Glas aufgedampften Goldschichten bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$.	105
2.59	E -Feldvektoren für die Goldinselfilme, die Goldfilme des Übergangsbereichs sowie die massiven Goldschichten	105
2.60	Arachidatanion in all-trans-Konfiguration	106
2.61	$\tan \Psi$ - und Δ -Spektren der CH ₂ -, CH ₃ -Valenzschwingungen eines LB-beschichteten Inselfilmes und einer 13-fachen LB-Multilage auf Glas	107
2.62	Spektren eines LB-Filmes auf einer massiven Goldschicht im Bereich der CH ₂ -, CH ₃ -Valenzschwingungen	107
2.63	$\tan \Psi$ - und Δ -Spektren im Bereich zwischen 1300 und 1800 cm^{-1} des LB-beschichteten Inselfilmes A068	108
3.1	Wirkung lateraler Kapillarkräfte auf Nanopartikel	119
3.2	Zufällig (zdp) und hexagonal dichtest gepackte (hdp) Kugelpackung gleicher Packungsdichte	120
3.3	Kontaktwinkel von Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche	125
3.4	Darstellung des Dynamischen Kontaktwinkels während des Herausziehens des Substrates aus der Flüssigkeit	125
3.5	Probe 248 während des Herausziehens aus der Suspension . . .	126

3.6	Flüssigkeitsmenisken beim Eintauchen des mit bzw. ohne Plasmacleaner gereinigten Substrates in die Suspension	127
3.7	Rückzugswinkel und Fortschreitewinkel gegen die Zeit des Tauchexperimentes	127
3.8	Darstellung der Deposition der Nanopartikel mit der Tauchapparatur nach dem Verfahren von Dimitrov und Nagayama .	130
3.9	Aufbau der Probe für die Nanopartikelexperimente	136
3.10	Raumerfüllung der Elementarzelle einer Monolage Nanopartikel in hdp-Struktur	138
3.11	Modellierte Phasendifferenzspektren (Δ_{Schicht}) der Nanopartikelschichten für verschiedene Belegungsdichten	141
3.12	Gemessene Substrat- und Probenspektren einer Nanopartikelschicht	143
3.13	Messung und Modellierung von Δ_{Schicht} der Proben 65 und 67	143
3.14	REM-Aufnahmen der Probe 65	146
3.15	REM-Aufnahmen der Probe 67	146
3.16	Unterschiede im Schichtaufbau mit polydispersen und monodispersen (theoretisches Modell) Nanopartikeln	148
3.17	Beschädigungen der aufgedampften Metallschichten durch die Plasmacleaner-Behandlung	149
3.18	Abhängigkeit der Belegungsdichte von der Suspensionskonzentration	150
3.19	Gemessene Δ -Spektren der mit Hilfe des SpinCoatings hergestellten Proben nach der Behandlung im Ar-Plasma	152
3.20	Gemessene $\tan \Psi$ -Spektren der mit Hilfe des SpinCoatings hergestellten Proben nach der Behandlung im Ar-Plasma	152
3.21	Gemessene $\tan \Psi$ -Werte bei 2400 cm^{-1} nach Beendigung des Ätzvorganges gegen die Dauer der Ätzprozedur	154
3.22	REM-Aufnahme der Probe 209 nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF	155
3.23	REM-Aufnahme der Probe 204 nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF	155
3.24	REM-Aufnahme der Probe 212 nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF	156
3.25	REM-Aufnahme der Probe 208 nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF	156
3.26	REM-Aufnahme der Probe 204 mit Blick auf eine frische Bruchkante nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF	157
3.27	Vergleichende Darstellung der gemessenen Δ -Spektren der Proben 213–216 nach der Behandlung im Ar-Plasma, nach der Reinigung mit THF und nach der Behandlung im O_2 -Plasma .	159

3.28 REM-Aufnahmen der Probe 214 vor und nach der Sauerstoff- plasmabehandlung	160
3.29 Berechnete Belegungsdichte gegen die Tauchgeschwindigkei- ten der Proben 232–246 und 248	163
3.30 REM-Aufnahme der Probe 245 nach Ar-Ätzprozeß	164
3.31 REM-Aufnahme der Probe 248 nach Ar-Ätzprozeß und Rei- nigung im O ₂ -Plasma	164
3.32 tan Ψ -Spektren der Proben 240–246 und 248 nach der Reini- gung im O ₂ -Plasma	165

Tabellenverzeichnis

2.1	Variationsbereich der Parameter für die Bedampfung	21
2.2	Schwingungszuordnung in den $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren einer Uranylarachidat-LB-Monolage auf einem Goldinselfilm	64
2.3	E -Feldstärken für ein Glassubstrat, einen typischen Inselfilm, einen Übergangsfilm und eine 40 nm-Goldschicht	102
3.1	Behandlungsdauern der Proben 204, 207–217 im Ar-Plasma	151
3.2	Behandlungsdauern der Proben 213–216 im O ₂ -Plasma	159
3.3	Präparationsparameter für die Tauchexperimente	161

Kapitel 1

Einleitung

1.1 IR und SEIRA

Seit Mitte der 30er Jahre des 20. Jahrhunderts wird die von Sir William Herschel [62] im Jahr 1800 entdeckte infrarote (IR) Strahlung in Spektrometern genutzt. [85] Die folgende Weiterentwicklung der Spektrometer und der Analysemethoden vollzog sich rasch, und bereits 1946 erschien die erste Sammlung von IR-Absorptionsspektren für analytische Zwecke. [4] Mit der Einführung des Interferometers, sowie der Durchführung der Fourier-Transformation (FT) mit leistungsfähigen Computern hat sich die IR-Spektroskopie zu einer schnellen und komfortablen Analysemethoden mit einem hohen Verbreitungsgrad entwickelt. [47, 48, 71]

Die IR-Spektroskopie ist eine der zuverlässigsten Methoden für die Substanzidentifizierung, da jedes Molekül ein unverwechselbares Spektrum ergibt. Demgegenüber kann die Identifizierung von Isomeren wie z.B. vielen Terpenen mit Hilfe der Massenspektrometrie unmöglich sein. Viele dieser Substanzen (z.B. α -Pinen und Camphen) besitzen als Isomere bei gleicher Masse und Summenformel unterschiedliche Molekülstrukturen und ergeben somit im IR unterschiedliche Spektren. Im Massenspektrometer besitzen sie den gleichen Molekülpeak und die gleiche Isotopenaufspaltung und zerfallen in identische Molekülfragmente. [46]

Andererseits benötigt die IR-Spektroskopie aufgrund der höheren Nachweisgrenze erheblich mehr Substanz für eine Analyse als z.B. die Massenspektrometrie oder die Gaschromatographie. Das ist ein Hinderungsgrund für den Einsatz der IR-Spektroskopie z.B. in der Spurenanalyse. Mit der erstmaligen Publizierung des Phänomens der „Oberflächenverstärkten Infrarotabsorption“ (SEIRA – **S**urface **E**nhanced **I**nfra**R**ed **A**bsorption) ist 1980 von Hartstein, Kirtley und Tsang [55] – auch wenn die Entdeckung möglicherweise auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist [56] – ein neues Forschungsgebiet

eröffnet worden, so daß sich nach Abschluß dieser Entwicklungen für die IR-Spektroskopie neue Anwendungsfelder und Einsatzgebiete eröffnen könnten. Ob mit der Senkung der Nachweisgrenze durch den SEIRA-Effekt auch das Identifizierungspotential auf geringere Substanzmengen ausgedehnt werden kann, ist noch unklar. Im allgemeinen wird jedoch davon ausgegangen, daß die Verstärkung sich nicht auf sämtliche IR-Banden auswirkt, so daß eine Identifizierung erschwert werden könnte. [102]

Bei der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption werden die Signale organischer Verbindungen, die auf speziell präparierte Substrate aufgebracht worden sind, in der IR-Spektroskopie verstärkt. Im allgemeinen werden die Analyten in Schichtform als selbstaggregierende Monolagen (SAM) oder Langmuir-Blodgett-Filme (LB-Filme) auf den Substraten deponiert. Beide Verfahren haben den Vorteil, daß definierte Schichten mit bekannten Eigenschaften erzeugt werden. Die so entstehenden monomolekularen Schichten (oder auch Multischichten) können als Modellschichten verwendet werden, um den SEIRA-Effekt genauer zu untersuchen. Es konnte bislang noch nicht vollständig geklärt werden, wie sich der SEIRA-Effekt mit wachsender Entfernung von der Oberfläche der Metallinseln auf die Moleküle exakt auswirkt. Allerdings wurde festgestellt, daß die Verstärkung vorrangig in metallinselnaher Umgebung auftritt und mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche in der Wirkung nachläßt. [68] Als Substanzen für die SAM-Technik kommen auf Goldoberflächen üblicherweise Thiole wie z.B. Thiophenol [145, 159], p-Pyridinthiol und p-Nitrothiophenol [174] oder fungizidwirkende Dimetyldithiocarbamatderivate [149] zur Anwendung, die unter Bildung einer Gold-Schwefel-Bindung eine Monolage auf der Oberfläche bilden. Auf Silberoberflächen werden meist Carbonsäuren verwendet wie z.B. p-Nitrobenzoesäure (p-NBS) sowie deren Strukturisomere m- und o-Nitrobenzoesäure [11, 55, 57, 59, 102, 104, 110, 111, 112, 161, 170], die sich auf der Ag-Oberfläche infolge von Dissoziation als Carboxylat anlagern. Andere Verbindungen wie z.B. Fettsäuren [80, 81, 102, 129, 131, 132, 133] oder amphiphile Aromaten [7, 6, 68, 171, 172, 173] werden als LB-Monolagen übertragen. Die zur Übertragung der Filme verwendete LB-Technik selbst ist von den Substraten weitgehend unabhängig. Der sich auf der jeweiligen Unterlage bildende Film kann jedoch durchaus von dem Material beeinflußt werden. So bleiben z.B. übertragene Carbonsäuren auf Gold auch als solche erhalten, während sie sich auf Silberflächen ähnlich den SAM-Schichten in Carboxylate umwandeln. [2] Damit ist (für die Spektroskopie) mehr Veränderung verbunden als nur der Austausch der Carboxylschwingungen durch die Carboxylatbanden. Die gesamte räumliche Ausrichtung der Moleküle zur Oberfläche wird durch den Wegfall des Wasserstoffs und die Delokalisierung der negativen Ladung über die Carboxylatgruppe verändert. Für die Interpretation von IR-Spektren muß in diesem Fall in Betracht gezogen werden,

daß je nach Durchführung des Experimentes aufgrund der Auswahlregeln für die IR-Spektroskopie unter Umständen nicht alle Banden angeregt werden können bzw. die Banden unterschiedlich stark angeregt werden.

In den diesem Text zugrundeliegenden Experimenten wurde zur Kontrolle des Verstärkungsverhaltens der SEIRA-Substrate aus verschiedenen Gründen fast ausschließlich die Langmuir-Blodgett-Technik zur Übertragung von Urylarachidatfilmen verwendet. Einerseits ist diese Technik nicht auf das Vorhandensein von Metalloberflächen angewiesen. Somit können die gleichen Filme auch auf Vergleichssubstrate ohne Metallschichten aufgebracht werden. Andererseits hat die Übertragung einer Fettsäure als Salz mit einem Gegenion den Vorteil, daß unabhängig von dem Substratmaterial während und nach der Übertragung keine Veränderungen des Filmes mehr stattfinden und der Film über lange Zeit stabil bleibt. [116]

Als Meßverfahren kommen die gängigen, in der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) üblichen Verfahren zum Einsatz: Transmission, Reflexion, abgeschwächte Totalreflexion (ATR) [134] sowie Diffuse Reflexions-FTIR-Spektroskopie (DRIFTS) [64]. Des weiteren gibt es Untersuchungen, bei denen einige dieser Methoden mit polarisierter Strahlung durchgeführt werden. [3, 27, 68, 140] Nur die Arbeitsgruppe am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Institutsteil Berlin, setzt die Infrarotellipsometrie zur Charakterisierung der Substrate und Schichten sowie zur Untersuchung des SEIRA-Effektes ein. [31, 32, 80, 81, 131, 133, 134]

Bei der Bestimmung der Verstärkungsfaktoren herrscht in der Literatur weitgehend Uneinigkeit. Im allgemeinen werden Verstärkungsfaktoren von bis zu 1000 beschrieben. [76] Dabei bewegen sich die weit überwiegenden Angaben im Bereich bis 100. Die zu vergleichenden Proben werden meistens (aber nicht immer) mit den gleichen Methoden spektroskopiert und die entstandenen Spektren direkt miteinander in Beziehung gesetzt. [5, 6, 55, 64, 76, 160, 174, 175] Bei dem Vergleich zwischen SEIRA-aktiven Substraten und dielektrischen Substraten werden in der Regel Verstärkungsfaktoren zwischen 3 und 20 bzw. 30 erreicht, während beim Vergleich der SEIRA-Substrate mit Metallsubstraten höhere Werte erzielt werden. Multiplikatoren von mehr als 100 werden üblicherweise unter Hinzunahme weiterer Faktoren erhalten, wie sie z.B. bei dem Vergleich von Reflexionsspektren mit Transmissionsspektren begründet werden. [68, 111] Auch wird der Beitrag einer aufgrund verschiedener Substrattopographie unterschiedlichen Anzahl an Molekülen zum beobachteten Signal bei der Verstärkungsbestimmung berücksichtigt. [176] Des weiteren werden hohe Verstärkungsfaktoren (300 – 600) erreicht, wenn Substanzen wie z.B. p-Nitrobenzoesäure, die auf Ag-Oberflächen unter Dissoziation selbst aggregierende Carboxylat-Monolagen bilden, auf anderen Metallen oder Nichtmetallen durch auftropfen

und eintrocknen lassen einer Lösung sowie anschließendes Abspülen präpariert werden. [69] Über die Homogenität der so entstandenen Schicht, die Schichtdicke, die Orientierung der einzelnen Moleküle innerhalb der Schicht usw. können nur schwer Aussagen getroffen können.

Wichtig für den Verstärkungseffekt sind die Eigenschaften der speziell präparierten Schichtsubstrate. Dabei handelt es sich um wenige Nanometer (2 – 20 nm) dünne Metallschichten, die üblicherweise auf ein Substrat aufgedampft [allgemein üblich] oder aufgesputtert [160] werden. Aber auch andere Methoden, z.B. elektrochemische [92], chemische [170], die Implantation von Metallionen [152] oder die Abscheidung von Metallkolloiden [72, 144] kommen zum Einsatz. Hauptsächlich werden die Edelmetalle Gold [31, 81, 130, 131, 133, 144, 145, 149, 174, 175] und Silber [72, 94, 95, 96, 121] verwendet. Daneben wird auch der Einsatz von Pt [24, 99, 162], Fe [83], Ni [99], Pd [99], Cu [66, 94, 95, 110, 161], In [110] und Sn [6] beschrieben. Die entstehenden SEIRA-aktiven Schichten bestehen aus isoliert voneinander liegenden Metallinseln. Als Substrate für diese Schichten werden daher Materialien benutzt, die die Isolation der Metallinseln nicht aufheben. Um auch Transmissionsexperimente durchführen zu können, werden als Substratmaterialien vorzugsweise IR-transparente Stoffe, aber auch (dotierte) Halbleiter sowie andere Substanzen verwendet: CaF_2 [54, 68], BaF_2 [102, 103, 104], Glas [31, 32, 68, 81, 130, 161], Si [68, 92], Ge [66, 76, 102, 103], Al_2O_3 auf Al [121], ZnSe [76, 96], MgO [83], Polymer-Membranen [3, 102, 144], KRS-5 [72], Saphir [141], geologische Mineralien [65]. Die Inselfilme werden mit Hilfe von Rasterkraft- (AFM) [allgemein üblich] und Rastertunnelmikroskopie (STM) [35], Raster- bzw. Transmissionselektronenmikroskopie (REM bzw. TEM) [6, 11, 72, 102], Cyclovoltammetrie (CV) [8, 34, 162], Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) [67, 152], Photoelektronenspektroskopie (XPS) [72, 103] sowie verschiedener Methoden der IR- und UV/VIS-Spektroskopie [72, 152] charakterisiert. Die Qualität der Inselfilme wird üblicherweise anhand des beobachteten Verstärkungspotentials auf die untersuchten Analyten bewertet. Dabei werden in der weit überwiegenden Anzahl der Publikationen die verschiedenen, evtl. verstärkungsbeeinflussenden Eigenschaften der Metallschichten im Vergleich mit den bestimmten Verstärkungspotentialen wieder auf die meist über eine Quarzwaage während des Bedampfungsvorgangs ermittelte Schichtdicke reduziert. So erfolgt grundsätzlich die Bewertung der Verstärkungseigenschaften der Filme über die Schichtdicke und nicht über andere Schichteigenschaften. Es wird üblicherweise auch nicht geprüft, ob zwei Inselfilme, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt worden sind und nach Angabe des Schwingquarzes bei der Bedampfung die gleiche Massenbelegung/Schichtdicke besitzen, auch tatsächlich über die gleichen IR-optischen Eigenschaften verfügen. Da aber der SEIRA-Effekt – wie in der Literatur allgemein angenommen wird – ein physikalisch-optisches Phäno-

men ist, das evtl. durch chemische Einflüsse verstärkt wird, ist es von großer Bedeutung, gerade auch die optischen Eigenschaften der Inselfilme zu analysieren. Häufig wird in der Literatur das Reflexions- und Transmissionsverhalten der Inselfilme beschrieben. Auch wird z.T. mit Hilfe von Effektiv-Medium-Approximationen (EMA) versucht, die Eigenschaften der Filme zu modellieren. [92, 104, 133, 134, 156] Die beiden neben der Schichtdicke d wesentlichen optischen Parameter, die das Verhalten von Proben gegenüber elektromagnetischen Wellen entscheidend bestimmen, der Brechungsindex n und der Absorptionsindex k bzw. kombiniert als dielektrische Funktion ε , wurden bislang in bezug auf die Inselfilme nicht genügend betrachtet. Einzig die Publikationen aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie [31, 80, 81, 130, 131, 133, 134] beschäftigen sich vorrangig und ausgiebig mit den optischen Konstanten und Eigenschaften der Filme.

Die Optimierung der Inselfilme zu größeren Verstärkungspotentialen geschieht normalerweise empirisch. Dazu werden die Parameter bei der Erzeugung der Filme (Bedampfungsgeschwindigkeit, Temperatur usw.) oder die Form der Inseln durch spezielle Blenden [76] variiert bzw. die entstandenen Filme durch Tempern [172] nachbehandelt, um die Eigenschaften weiter in Richtung höherer Verstärkung zu verändern.

1.2 Verwendung der Ellipsometrie als Meßmethode

Es wird davon ausgegangen, daß die SEIRA-Verstärkung insbesondere durch physikalisch-optische sowie chemische Effekte hervorgerufen wird. In Bezug auf die chemischen Beiträge werden in der Literatur die (Bindungs-)Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und den Metallinseln auf dem Substrat sowie Besonderheiten in der Molekülstruktur diskutiert. [34, 59, 64, 95, 96, 112, 174] Jedoch ist der physikalisch-optische Beitrag von größerer Bedeutung. SEIRA-aktive Substrate bestehen aus einer Vielzahl voneinander elektrisch isolierter Metallinseln (laut Literatur bis zu einer Höhe von ca. 20 nm), die auf einem dielektrischen oder halbleitenden Substrat möglichst eng gepackt vorliegen. Wenn die Inseln mit elektromagnetischer Strahlung beleuchtet werden, werden die Elektronen im Inneren zu resonanten Schwingungen angeregt, so daß sie ihrerseits ein Sekundärfeld emittieren. Dadurch wird an der Oberfläche der Substrate ein Feld erzeugt, das erheblich stärker als das eingestrahlte ist und somit zu einer Verstärkung der spektroskopischen Signale führt. [84, 102, 104, 109, 111, 156, 174] Da es sich im wesentlichen um ein optisches Phänomen handelt, muß es sich auch in den optischen Kenngrößen widerspiegeln. Daher ist es sinnvoll, die wesentlichen optischen Eigenschaften, die Brechungsindex- (n) und Absorptionsindex- (k) Spektren der Substrate zu untersuchen. Mit ihrer Hilfe können dann neue bzw. die zum Teil schon existierenden Modelle zur Erklärung des SEIRA-Phänomens auf gesicherten, ursächlichen und methodenunabhängigen Materialeigenschaften fundieren. Dabei ist zu beachten, daß die optischen Konstanten dieser Inselfilme makroskopische Eigenschaften sind. Inselfilme sind im Detail betrachtet heterogene Proben, die aus z.B. mit Luft umgebenen Goldpartikeln bestehen. Solange die eingestrahlte Wellenlänge der Strahlung groß genug im Vergleich zu den betrachteten Strukturen ist, können diese nicht mehr aufgelöst werden. Die Schicht reagiert auf die Strahlung als ein scheinbar homogenes Medium mit Eigenschaften, die sich aus den Einzeleigenschaften der beiden Materialien nach den Prinzipien der Effektiv-Medium-Approximationen mischen. [21, 28, 127, 155]

Die zur Erforschung der optischen Parameter geeignete Methode ist die zwar kaum verbreitete, aber leistungsstarke spektroskopische Infrarotellipsometrie. [127, 128, 135] Mit ihr können in Form der ellipsometrischen Parameter (siehe Gleichungen 2.18 und 2.19 auf Seite 33) $\tan \Psi$ als Amplitudenrelation und Δ als Phasendifferenz (jeweils der p- und s-polarisierten Strahlungskomponenten) Brechungsindex- (n) und Absorptionsindex- (k) Spektren einer Probe direkt gemessen werden. Mit anderen Methoden (z.B. Kramers-Kronig-Transformation) sind diese Informationen nur indirekt zugänglich. Mit Hilfe von n , k und der Schichtdicke d können dann z.B. die häufig

zur Charakterisierung der Filme herangezogenen Reflexions- und Transmissionsspektren berechnet und die ellipsometrischen Ergebnisse zu anderen IR-spektroskopischen Methoden in Beziehung gesetzt werden. Die Ergebnisse aus der IR-Ellipsometrie werden in dieser Arbeit ergänzt durch verschiedene andere Methoden, die sich mit den topographischen (AFM und REM), optischen (IR-Transmissionsmessungen) und elektrischen (Widerstandsmessungen) Eigenschaften der Proben befassen, sowie modellierende und simulierende Berechnungen, die u.a. auf den ermittelten optischen Konstanten basieren.

1.3 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es zunächst, mit Hilfe der thermischen Bedampfung Goldschichten in einem größeren Schichtdickenbereich (≤ 200 nm) auf Glassubstraten zu erstellen und deren optische Eigenschaften mit Hilfe der spektroskopischen Infrarotellipsometrie zu bestimmen. Dabei sollten vor allem die optischen Konstanten, der Brechungsindex n und der Absorptionsindex k , aus den ellipsometrischen Parametern $\tan \Psi$ und Δ ermittelt und untereinander verglichen werden. Des weiteren sollte die verstärkende Wirkung der Schichten geprüft und die Abhängigkeit der Verstärkung von den Eigenschaften der Schichten analysiert werden. Insgesamt stellte sich heraus, daß die verwendete Präparationsmethode keine exakt definierten Bedampfungen zuließ. Daher wurde zusätzlich eine Methode gesucht, mit der es möglich sein könnte, Schichten mit definierten topographischen und optischen Eigenschaften herstellen zu können.

Dementsprechend teilt sich der Text in vier Kapitel ein. Die Einleitung in Kapitel 1 beschäftigt sich allgemein mit dem Phänomen der „Oberflächenverstärkten Infrarotabsorption“ an dünnen Metallfilmen, der IR-Spektroskopie sowie der Ellipsometrie, die als zentrale spektroskopische Meßmethode genutzt werden sollte. Die Experimente und Ergebnisse, die sich mit den aus der thermischen Bedampfung stammenden Schichten beschäftigen, werden in Kapitel 2 beschrieben. Zunächst wird in den Kapiteln 2.1 und 2.2 die Wichtigkeit nanostrukturierter Oberflächen erläutert und die Literaturdiskussion aus Kapitel 1.1 fortgeführt. Dabei sollte ein besonderer Schwerpunkt auf den (optischen) Eigenschaften der Inselfilme liegen, da diese die zentralen Parameter der Untersuchungen darstellen sollten. Für die Erzeugung der Goldschichten sollte das Prinzip der thermischen Verdampfung im Hochvakuum und für die Belegung dieser Schichten mit organischen Materialien zur Messung und Berechnung der Verstärkung das Langmuir-Blodgett-Verfahren verwendet werden. Die topographische, spektroskopisch-optische und elektrische Charakterisierung sollte mit verschiedenen Techniken, (u.a. rastermikroskopische Verfahren, spektroskopische Infrarotellipsometrie, Widerstandsmessungen) vorgenommen werden. In Kapitel 2.3 werden diese verwendeten Präparations- und Charakterisierungsmethoden, deren theoretische Hintergründe sowie die primären Ergebnisse aus der Präparation und der Charakterisierung beschrieben und dargestellt. Diskutiert werden sollten in Kapitel 2.4 zunächst die Eigenschaften der Filme und Proben des gesamten untersuchten Schichtdickenbereichs (Kapitel 2.4.1), bevor die eigentlich interessanten 4 und 6 nm dicken Schichten, die allgemein als SEIRA-aktiv angesehen werden, gesondert betrachtet werden sollten. Diese Filme zeigen eine besondere spektrale Auffälligkeit, die in Kapitel 2.4.3 genauer zu untersuchen war. Des weiteren sollten die gewonnenen Ergebnisse mit den Eigenschaften

von Goldschichten auf CaF_2 verglichen werden (Kapitel 2.4.4). Die Auswirkungen der optischen Eigenschaften der Filme auf deren Verstärkungsleistung sollten ermittelt und in Kapitel 2.4.5 diskutiert werden, bevor in Kapitel 2.5 die Ergebnisse der Diskussion noch einmal kurz zusammengefaßt und miteinander in Beziehung gesetzt werden.

Das Kapitel 3 beschreibt die Experimente, die mit Hilfe von Nanopartikeln zur gezielten Erzeugung von Inselfilmen führen sollen. Zunächst werden die Zielrichtung und Aufgabenstellung dieses Teiles in Kapitel 3.1 genauer erläutert, bevor in Kapitel 3.2 die in der Literatur beschriebenen verschiedenen Möglichkeiten zur Verwendung von Nanopartikeln für diesen Zweck mit spezieller Beachtung der Vor- und Nachteile in bezug auf die gewünschten Ergebnisse noch einmal diskutiert werden. Es sollten verschiedene Präparationsverfahren zur Deposition der Nanopartikel und zur nachfolgenden Strukturierung der darunterliegenden Goldschicht getestet werden. Für die Charakterisierung sollten neben den bereits in Kapitel 2 beschriebenen noch weitere verwendet werden, die in Ergänzung zu Kapitel 2.3 gemeinsam mit den Präparationsverfahren in Kapitel 3.3 beschrieben werden. Diskutiert werden sollten die Ergebnisse im Hinblick auf die verschiedenen Depositions- und Strukturierungsverfahren, so daß sich das Kapitel 3.4 in drei dementsprechende Unterkapitel unterteilt. Beschlossen werden die Ausführungen zu den Nanopartikeln mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse der Diskussion und einem Ausblick auf noch offene Fragen bezüglich der Präparationsmethoden. Zum Schluß werden in Kapitel 4 kurz die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit benannt und ein kurzer Ausblick auf noch offene Fragen gegeben.

Kapitel 2

Darstellung und Eigenschaften der Inselfilme

2.1 Nano- und Mikrostrukturen in Natur, Forschung und Technik

Für die heutige Wissens- und Informationsgesellschaft wird die Miniaturisierung bestehender oder erst zu entwickelnder Bauteile für Technik und Medizin wegen der größer werdenden Informationsmenge und -dichte immer wichtiger, so daß sich dieser Forschungsbereich schnell weiterentwickelt. In der Folge sind unter anderem die nanostrukturierten Oberflächen von großer Bedeutung, die mit verschiedenen Verfahren der Nanotechnologie hergestellt werden können. In der Miniaturisierung elektronischer Bauelemente und der Erweiterung der Möglichkeiten von Massenspeichern für elektronische Daten wird viel geforscht. [60, 93, 98]

Das Paradebeispiel für nanostrukturierte Oberflächen sind die Blätter der Lotusblume. Der selbstreinigende, nach der Blume benannte „Lotus-Effekt“ ist in der Natur und in der Technik bislang unübertroffen. W. Barthlott von der Universität Bonn hat die Zusammenhänge und Hintergründe der Selbstreinigung sowie die Bedeutung für die Pflanze aufgeklärt. [16, weitere Informationen im Internet unter: www.lotus-effekt.de] Die mikrostrukturelle Oberflächenbeschaffenheit verhindert das Anhaften eines Wassertropfens auf dem Lotusblatt, da sich ein Kontaktwinkel von 160° zwischen Tropfen und Oberfläche einstellt (siehe auch Abbildung 3.3 auf Seite 125). Während des Abperlens werden Schmutzpartikel und Krankheitserreger von der Blattoberfläche entfernt. Mittlerweile sind technische Produkte wie z.B. Wandfarben erhältlich, die Kontaktwinkel von 140° zwischen Wassertropfen und Wand erzeugen (z.B. „Lotusan“ der Firma ISPO GmbH, D-65830 Kriftel,

www.ispo-online.de). Wichtig für diesen Effekt sind Lufteinschlüsse zwischen den Nano- bzw. Mikrostrukturen auf der Oberfläche. [45]

Auch im Bereich der Optik besitzen nano- bzw. mikrostrukturierte Oberflächen sowie Kristalle aus Nanopartikeln interessante Eigenschaften. So bieten z.B. hochgeordnete, dreidimensionale Kristalle von Nano- bzw. Mikropartikeln photonische Bandlücken. Damit können Photonen bestimmter Wellenlängen eingefangen und in bestimmten Bereichen „lokalisiert“ werden, da sie diese aufgrund der Bandlücken nicht verlassen können. Die spontane Emission von Strahlung kann verhindert werden. Andererseits ist es möglich, die Strahlungsabgabe gezielt zu stimulieren und zu manipulieren. Die diese Fähigkeiten besitzenden Kristalle bestehen aus einem hochporösen Material mit einem hohen Gehalt an Luft (ca. 80 %). [90, 107]

Die für die signalverstärkende Wirkung des SEIRA-Effektes sorgenden Inselfilme bestehen ebenso wie die photonischen Kristalle oder die den Lotus-Effekt erzeugenden Oberflächen aus diskontinuierlichen, kleinräumigen Strukturen. Jedoch sind für die drei Anwendungen jeweils noch andere Eigenschaften wichtig. Für die photonischen Kristalle ist die hohe, dreidimensionale Ordnung von entscheidender Bedeutung, im Falle der Lotus-Blume ist die geringe Benetzbarkeit durch den hohen Anteil an eingeschlossener Luft zwischen den speziell geformten wachsähnlichen Partikeln wichtig.

Welche Eigenschaften die SEIRA-aktiven Metallinsellfilme besitzen müssen, um die besondere Verstärkung hervorrufen zu können, ist noch nicht abschließend geklärt. Fest scheint zu stehen, daß die Inseln erheblich kleiner als die eingestrahlte Wellenlänge (Faktor 100 bis 1000), daß sie voneinander elektrisch isoliert und daß sie möglichst eng auf der Oberfläche gepackt sein sollten. Die optischen Eigenschaften, speziell die Absorptions- und Brechungsindexspektren, hingegen sind in der Erforschung des SEIRA-Effektes bislang weitgehend unbeachtet geblieben und werden in dieser Arbeit genauer betrachtet.

2.2 SEIRA-aktive Inselfilme in der Literatur

In ihrer Publikation [55] beschreiben Hartstein, Kirtley und Tsang erstmals den signalverstärkenden Effekt dünner Metallfilme aus Gold und Silber auf Silicium. Die mit einem Quarzschichtdickenmeßgerät in situ bestimmten, präparierten Schichtdicken betragen $d = 0,2 \dots 6$ nm. Des weiteren wird berichtet, daß bei einer Metallschicht von $d \geq 12,5$ nm die zuvor beobachtete Verstärkung nicht mehr auftritt.

Sennett und Scott [146] haben dünne Schichten im unteren Nanometerbereich durch Bedampfung dielektrischer Substrate mit verschiedenen Metallen hergestellt und deren Eigenschaften spektroskopisch im UV/VIS-Bereich sowie mikroskopisch untersucht. Dabei stellten sie fest, daß sich bei der Herstellung von Schichten im unteren Nanometerbereich diskontinuierliche Filme mit isolierten Metallinseln bilden. Die Arbeitsgruppen um Nishikawa und Osawa haben sich intensiv mit den Inselfilmen beschäftigt und experimentell festgestellt, daß für eine große Verstärkung die Inseln möglichst dicht gepackt, aber dennoch getrennt voneinander sein sollten. [104] In diesem Zusammenhang wurden die verwendeten Bariumfluorid- und Germanium-Substrate auf mehrere unterschiedliche Weisen vorbehandelt und der Einfluß verschiedener Bedampfungsparameter auf die Topographie der Inselfilme und damit auf die Verstärkung getestet. Die Qualität der Filme in bezug auf ihr Verstärkungspotential wird mittels der beobachteten Absorption der symmetrischen NO_2 -Valenzschwingung bei 1350 cm^{-1} des aufgetragenen Films aus p-Nitrobenzoesäure bewertet. Des weiteren sind nach ihren Erkenntnissen Substrate mit einem niedrigen Reflexionsgrad wie z.B. Glas, BaF_2 oder CaF_2 hochreflektierenden gegenüber, wie z.B. Ge, zu bevorzugen. [102, 111]

Allgemein wird als Modell angenommen, daß die Metallinseln als rotationssymmetrische Ellipsoide auf der Substratoberfläche liegen, evtl. umhüllt mit einem organischen Film als Analyt. [102, 109, 111] Die längere Achse liegt dabei parallel zur Substratoberfläche, während die kürzere senkrecht zu ihr steht. Um die SEIRA-Spektren zu modellieren, berechnen Osawa et al. und Nishikawa et al. auf Grundlage der von ihnen aufgestellten SEIRA-Theorie getrennt für parallel (p) und senkrecht (s) zur Einfallsebene polarisierte Strahlungskomponenten Reflexionsspektren und Absorptionsbanden für verschiedene Einfallswinkel von 20° bis 85° . Dafür wird unter der Voraussetzung, daß die Wellenlänge um mehrere Größenordnungen größer ist als die Strukturen, die betrachtet werden, die Schicht als Effektivmedium betrachtet (Effektiv-Medium-Approximation – EMA). Die für die schichtenoptischen Berechnungen anhand der Fresnel-Gleichungen erforderlichen optischen Konstanten werden nach den verwendeten EMA-Ansätzen nach Bruggeman und Maxwell-Garnett aus den tabellierten Werten der Einzelkomponenten Gold und Luft errechnet. Eine entscheidende Größe ist hierbei das Verhältnis der

Ellipsoidachsen zueinander. Je größer dieses Verhältnis und je flacher damit die einzelne Insel wird, desto mehr absorbiert die simulierte symmetrische Streckschwingung der COO^- -Gruppe bei 1700 cm^{-1} . Der Einfluß des Einfallswinkels auf die p- und s-polarisierten Strahlungsanteile ist verschieden. Während das Signal der s-polarisierten Strahlung mit steigendem Einfallswinkel abnimmt, ist bei der p-polarisierten Komponente ein Maximum bei ca. 50° bis 80° festzustellen. Die Lage des Maximums ist abhängig von den optischen Konstanten des Substrates sowie der Dicke des verwendeten Silberinselfilmes. Als Substrate für die Verstärkungsexperimente kommen nur Isolatoren und Halbleiter in Frage, da das elektromagnetische Modell zur Beschreibung des SEIRA-Effektes nicht auf Metalle anwendbar ist. [102]

Des weiteren schlagen Osawa und Nishikawa mit ihren Arbeitsgruppen in den bereits zitierten Publikationen eine Auswahlregel für die von ihnen beobachteten IR-Banden auf SEIRA-aktiven Substraten vor, die mit der Oberflächenauswahlregel für die Reflexions-Absorptions-Spektroskopie an massiven Metallflächen quasi identisch ist. Ausgehend von den metallischen Ellipsoiden wird angenommen, daß durch das äußere elektromagnetische Feld (EM-Feld) die freien Elektronen in den Ellipsoiden zu Schwingungen angeregt werden, die für ein sekundäres EM-Wechselfeld sorgen. Der sich zeitlich verändernde Dipolcharakter der polarisierbaren Inseln lasse die Feldlinien überwiegend parallel zur Inseloberfläche verlaufen und damit die Flußlinien senkrecht dazu. Anregbar seien somit nur Übergangsdipolmomente, die senkrecht zur Oberfläche liegen. [111] Diese Ansicht hat sich weit verbreitet. Merklin und Griffiths allerdings widersprechen deutlich diesen Überlegungen – die im übrigen auch nicht mit den Beobachtungen in dieser Arbeit übereinstimmen (siehe auch Kapitel 2.4.5.2) – u.a. mit dem Hinweis, daß diese Auswahlregeln nur für atomar glatte Oberflächen gelten, die Inselfilme aufgrund der Herstellungsprozedur diese Bedingung jedoch nicht erfüllen können. [94]

In einigen Arbeitsgruppen wurden Methoden getestet, die z.B. durch thermisches Verdampfen von Gold oder Silber entstandenen Inseln weiter zu behandeln und zu homogenisieren. Sun et al. haben durch kurzes Tempern der Filme in der H_2/O_2 -Flamme und anschließendes Abkühlen an der Luft die polykristallinen Goldinseln in einkristalline Au(111)-Inseln umgewandelt. Damit liegt das Gold in einer kubisch-dichtest gepackten Kristallstruktur vor. Diese Umwandlung kann mit Hilfe der Cyclovoltammetrie beobachtet werden. Die Unterschiede in der Kristallstruktur aufgrund der höheren Ordnung werden als Verschiebung der in den Cyclovoltammogrammen sichtbaren Oxidations- und Reduktions-Peaks deutlich. [35] Eine weitere Möglichkeit, die Inselformen zu verändern und die Größen zu vereinheitlichen, besteht darin, nacheinander die Inseln mit Laserlicht zweier (oder mehrerer) Wellenlängen zu bestrahlen. Dabei wird je nach Durchführung ein bestimmter

Anteil des Metalls verdampft. Insgesamt läßt sich auf diese Weise nach Abschluß der Prozedur eine starke Einengung der Größenvariation der Inseln erreichen. [153, 163, 164]

Die Gruppe um Liu versuchte durch Tempern existierender Filme bei Temperaturen zwischen 100 °C und 600 °C, die Inseln zunehmend räumlich voneinander zu entfernen. Dabei verlieren die Inseln jedoch ihre Ellipsoidstruktur in Folge der erhöhten Temperatur zugunsten einer Kugelform. Es wurde festgestellt, daß der Verstärkungseffekt mit zunehmender Temperatur deutlich sank. [172]

Auf der Grundlage der Modellvorschläge von Osawa und Nishikawa berechnen Röseler und Korte die Auswirkung der SEIRA-Verstärkung auf einen Modelloszillator im Bereich der CH-Valenzschwingungen bei 2900 cm^{-1} . Dabei konzentrieren sie sich im wesentlichen auf die anisotropen Brechungsindex- und Absorptionsindexspektren eines Filmes, bestehend aus Metallinseln, die entsprechend dem Modell von Osawa und Nishikawa mit einem Analyten umhüllt sind. Die Spektren werden sowohl parallel als auch senkrecht zur Substratoberfläche berechnet. In den EMA-Berechnungen werden sowohl die Ellipsoidachsenverhältnisse und damit die Ellipsoidform als auch die Füllfaktoren und damit die Dichte bzw. Anzahl der (mit dem Modellanalyt umhüllten) Inseln auf der Substratoberfläche variiert. Es zeigte sich, daß die optischen Konstanten der Inselfilme modelliert und somit die Modellparameter an die realen Verhältnisse angepaßt werden konnten. [130] Die n - und k -Spektren der Inselfilme unterscheiden sich erheblich von denen massiven Goldes. Auffällig ist hier vor allem die weitgehende Konstanz der Werte über einen großen Spektralbereich zwischen ca. 1400 cm^{-1} und 5000 cm^{-1} und darüber hinaus (Darstellung in [133] bis 2300 cm^{-1}). Im Bereich kleinerer Wellenzahlen als 1400 cm^{-1} prägt sich die Reststrahlenbande des Glassubstrates deutlich durch, so daß in diesem Bereich die Bestimmung der optischen Konstanten aufgrund der starken Veränderlichkeiten der Dispersionskurven behindert wird. Bei Verwendung von Substraten ohne Reststrahlenbande im betrachteten Spektralbereich bzw. von Substraten, deren Reststrahlenbande gegenüber der von Glas verschoben ist (z.B. CaF_2), zeigte sich, daß die optischen Konstanten auch in diesem (unbeeinflussten) Abschnitt konstant sind. Des weiteren ist auch der mit Werten zwischen 1 und 2 für Metalle ungewöhnlich niedrige Absorptionsindex k und der mit Werten zwischen 6 und 7 vergleichsweise hohe Brechungsindex n auffällig. [133] In der Publikation [81] wurde von Korte, Röseler und Buskühl eine Korrelation von n - k -Kombinationen für eine Anzahl von Inselfilmen präsentiert, wie sie für die vorliegende Arbeit präpariert und gemessen worden sind. Zusätzlich lassen die EMA-Ergebnisse erwarten, daß die Verstärkung einer Absorptionsbande mit zunehmender Entfernung der Inselgestalt von der Kugel und mit zunehmend dichter Packung der Inseln steigt. [133, 134]

Des weiteren wirken sich die Veränderungen senkrecht zur Substratoberfläche stärker aus als in paralleler Richtung.

Theiß hat vielfältige EMA-Rechnungen durchgeführt und Modelle untersucht. [155] Im Gegensatz zu Osawa und Nishikawa bzw. Röseler und Korte favorisiert er den EMA-Ansatz von Bergman [21] gegenüber denen von Bruggeman oder Maxwell-Garnett. Die erheblich kompliziertere Bergman-Theorie reagiert empfindlicher auf die Form der betrachteten Partikel, die durch die einfallende IR-Strahlung aufgrund der erzwungenen Schwingung der freien Elektronen in den Metallinseln polarisiert werden. Im direkten Vergleich mehrerer EMA-Berechnungen zeichnet der Bergman-Formalismus die zuvor gemessenen Spektren besser nach als z.B. die Bruggeman-EMA. [40, 92, 156]

2.3 Präparation und Charakterisierung

2.3.1 Thermische Verdampfung

2.3.1.1 Prinzip der Bedampfung

Bedampfungen geschehen in speziellen Bedampfungsanlagen mit evakuierten Rezipienten. Die Eigenschaften der erzeugten Schichten hängen von verschiedenen Faktoren ab, die Schiller und Heisig in ihrem Buch [143] beschrieben haben.

Der Restgasdruck p innerhalb des Rezipienten beeinflusst die mittlere freie Weglänge \bar{l} der verdampfenden Teilchen. Wenn p sinkt, steigt \bar{l} (Gleichung 2.1).

$$\bar{l} = \frac{\bar{c}}{z} = \left[\frac{1}{\sqrt{2} \bar{\sigma}} \right] \frac{kT}{p} = \frac{K}{p} \quad (2.1)$$

\bar{c} ist die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens, das mit der Häufigkeit $z = \sqrt{2} \bar{\sigma} \bar{c} p / (kT)$ Stöße erleidet, so daß sich das Teilchen in der Zeit $1/z$ in freiem, geradlinigen Flug befindet und die Strecke \bar{c}/z zurücklegt. [9, 143] In der Gleichung 2.1 sind $\bar{\sigma}$ der mittlere Stoßquerschnitt der Gasteilchen, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. $[1/(\sqrt{2} \bar{\sigma})]kT$ läßt sich zu der Materialkonstante K zusammenfassen, die bei Schiller und Heisig ohne Angabe der Temperatur mit einem Wert von ca. $5 \cdot 10^{-2}$ Torr mm für Luft angegeben wird. Für die in der verwendeten Anlage erreichbaren Drücke von $p = 10^{-6} \dots 10^{-7}$ Torr ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von $\bar{l} = 50000 \dots 500000$ mm, die um einen Faktor 10^2 bis 10^3 größer ist als die geometrische Entfernung zwischen Verdampfungsquelle und Substrat von $l = 500$ mm.

Je größer die mittlere freie Weglänge und je geringer der Restgasdruck im Rezipienten ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß die verdampften Metallteilchen mit anderen Gasteilchen zusammenstoßen und sich nicht geradlinig von der Quelle zum Substrat bewegen können. Da Restgasteilchen im Rezipienten vorhanden sind, werden auch sie das Substrat treffen und die Schicht verunreinigen können, wenn sie auf der Oberfläche haften bleiben. Daher folgt, daß die Reinheit der Schichten einerseits mit der Abnahme des Restgasdruckes zunimmt. Andererseits ist auch die Aufdampfgeschwindigkeit wichtig, also die Anzahl der verdampften Metallatome pro Zeiteinheit. Je langsamer die Bedampfung geschehen soll, desto geringer muß der Restgasdruck sein, da nicht nur die verdampften Metallatome sondern auch die Restgasteilchen mehr Zeit bekommen, die Substratoberfläche zu erreichen.

Für jedes aufzudampfende Material muß die richtige Verdampfungsquelle gefunden werden. Sie muß unter den herrschenden Bedingungen inert sein.

Die nötigen Informationen können Tabellenwerken (u.a. von der Firma Balzers) entnommen werden.

Da sich jede Verunreinigung negativ auf das Ergebnis auswirkt, müssen alle beteiligten Materialien eine hohe Reinheit und Reaktionsträgheit besitzen. Die in dieser Arbeit für die Bedampfungen verwandten Stoffe hatten laut Herstellerangabe eine Reinheit von 99,999 %.

Die Beheizung des Verdampfungsgutes kann auf verschiedene Art erfolgen: Direkte oder indirekte Erwärmung durch Strom, Strahlungswärme oder Elektronenbeschuß. In dieser Arbeit wurde in aller Regel die indirekte Beheizung mittels Stromdurchfluß durch die das Material beinhaltenden Schiffchen verwandt. Aber auch die direkte Beheizung im Elektronenstrahlverdampfer hat Verwendung gefunden (siehe Kapitel 3.3.1 ab Seite 122).

Die Verteilung von Dampfstromdichte und Substratanordnung bestimmt maßgeblich die resultierende Schichtdickenverteilung. Der Ausnutzungsgrad des verdampften Materials – das Verhältnis von auf den Substraten kondensierter zu verdampfter Materie – ist im allgemeinen ungünstig, da das wesentliche Qualitätsmerkmal einer Bedampfung – die reproduzierbare Gleichmäßigkeit der erzeugten Schicht – mit einer einfachen Geometrie von Quelle und Substrat nur in einem relativ engen Raumwinkelbereich über der Quelle erzielt wird. Um in einem größeren Raumwinkelbereich größere bzw. mehrere Substrate gleichzeitig gleichmäßig bedampfen zu können, wurden verschiedene Möglichkeiten entwickelt, bei denen in der Regel Quelle und Substrate während des Bedampfungsprozesses relativ zueinander gleichmäßig bewegt werden.

(Literatur: [12, 143])

2.3.1.2 Schichtdickenmessung

Für den Prozeß der Bedampfung ist es von großer Wichtigkeit, die Entwicklung der Schicht – insbesondere deren Dicke – kontinuierlich zu verfolgen. Eine weit verbreitete Methode ist die Schichtdickenmessung über die Bestimmung der abgeschiedenen Masse mittels eines Schwingquarzes. Weil hier die Schichtdicke indirekt über eine Massenbestimmung erfolgt, findet man auch häufig den Begriff der „Quarzwaage“. Frequenzänderungen von Schwingquarzen sind genau meßbar.

Wenn die auf den Schwingquarz aufgedampfte Fremdmasse Δm_s , z.B. Gold, aufgrund der erzeugten geringen Schichtdicke Δd_s erheblich kleiner ist als die Eigenmasse des Quarzes m_Q , wird näherungsweise davon ausgegangen, daß sich die Masse des Quarzes um eben diesen geringen Betrag Δm_s vergrößert. Ebenso wird angenähert, daß sich die Dicke des Quarzes

um den Betrag Δd_S vergrößert. Für die Änderung der Eigenfrequenz infolge der Belegung gilt dann:

$$\frac{\Delta f}{f_R} = -\frac{\Delta d_S}{d_Q} = -\frac{\Delta m_S}{m_Q} = -\frac{\Delta m_S}{\rho_Q \cdot A \cdot d_Q} \quad (2.2)$$

Darin bedeuten:

- f_R = Eigenfrequenz des Quarzes
- d_Q = Dicke des Quarzes
- ρ_Q = Dichte des Quarzes
- A = Fläche des Quarzes
- Δm_S = Masse einer den Quarz homogen bedeckenden Fremdschicht

Die Grundfrequenz des hier verwendeten Schwingquarzes liegt bei 5 MHz und ändert sich mit zunehmender Bedampfung durch Fremdstoffe wie z.B. Gold. Die Änderung ist abhängig von der aufgedampften Masse bzw. Dichte des Materials. Die Verstimmung der Frequenz des Schwingquarzes kann gemessen und daraus unter der Annahme der Erzeugung einer geschlossenen, dichten, ebenen Metallschicht die Schichtdickenbelegung berechnet werden. Die Referenzfrequenzstabilität des Schwingquarzes beträgt ca. 5 Hz h^{-1} .

(Literatur: [14, 15, 143])

2.3.1.3 Durchführung der Bedampfung

Zunächst wurden die Substrate vor der Bedampfung von Verunreinigungen gesäubert. Da verschiedene Substrate (Glas, CaF_2 , Si) verwandt wurden, wurde eine für alle Materialien verträgliche Reinigungsmethode benutzt. Zunächst wurden größere Verunreinigungen und Staub unter einem scharfen Strahl Reinstwasser entfernt. Anschließend wurden die Substrate mit organischen Lösungsmitteln von organischen Verunreinigungen befreit und getrocknet. Bei den ersten Substraten wurde allein 2-Propanol verwandt, später dann eine Reihe von drei Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität: Methanol, Trichlormethan und n-Hexan. (Ein Einfluß dieser veränderten Reinigungsmethoden auf das Endergebnis konnte nicht festgestellt werden. Es wurden noch spezielle Reinigungsexperimente mit Glassubstraten durchgeführt, die in Kapitel 2.4.2.2 ab Seite 83 beschrieben sind.)

Die Bedampfungen wurden mit einer BA 710-V Hochvakuumbedampfungsanlage der Firma Balzers (Fabrikationsnummer 59) im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Institutsteil Dortmund, durchgeführt. Das Gerät wurde 1965 gebaut und ist in der Zwischenzeit verschiedentlich – insbesondere im Bereich der Energieversorgung zur Beheizung der Verdampfungsschiffchen – modifiziert worden. Die Anlage ist mit

mehreren exzentrisch angeordneten Verdampfungsquellen einschließlich Elektronenstrahlverdampfer und zentraler Ta-Glimmeinrichtung bestückt. Die zu bedampfenden Substrate sind auf einer kuppelähnlichen Fläche in einer rotierenden Kalotte in der Glocke befestigt. Diese Anordnung von Substraten und Quellen soll eine möglichst hohe Ausnutzung des Dampfstromes bei gleichzeitig hoher Schichtqualität gewährleisten. [12]

Die herausnehmbare Kuppel besitzt Halterungen für bis zu ca. 30 Substrate. Die darin befestigten Substrate wurden direkt vor dem Einsetzen der Kuppel in die Anlage erneut mit Methanol beträufelt, um die sich bereits erneut gebildete Wasserhaut wieder zu entfernen. Wessel [165] hat 1953 Ergebnisse aus Untersuchungen zur Benetzbarkeit von Glas durch Wasser veröffentlicht und festgestellt, daß nach vollständiger Entfernung auch des chemisch gebundenen Wassers die neue Wasserhaut nach ca. 15 min wieder fast vollständig aufgebaut ist. Darum muß die Entwässerung der Oberfläche direkt vor dem Einbringen der Substrate in die Vakuumanlage erfolgen.

Im geöffneten Zustand wurde die Bedampfungsanlage mit 80 °C warmem Wasser beheizt, um einerseits weitgehend zu vermeiden, daß die der Atmosphäre ausgesetzten Flächen sich mit einer Wasserhaut überziehen konnten. Andererseits hatte die erhöhte Temperatur den Vorteil, daß durch die Erniedrigung des Siedepunktes infolge der Druckerniedrigung während des Evakuierens der Bedampfungsglocke die trotz vorheriger Trocknung wieder teilweise erneut gebildete Wasserhaut leichter verdampfen konnte. Das Evakuieren dauerte ca. 20 – 30 min, bis der Restdruck unter 10^{-4} Pa gesunken war. Gleichzeitig wurde das Warmwasser durch Kaltwasser (ca. 10 °C) ersetzt. Der Wasseraustausch sowie die damit verbundene Temperaturänderung der Apparatur dauerten ebenfalls ca. 20 – 30 min. Nach ca. 50 – 60 min wurde mit der Bedampfung begonnen.

Die entsprechend der aufzudampfenden Schichtdicke zu erwartende Verstimmung des Schwingquarzes wurde mit Hilfe des von der Firma Balzers speziell auf die verwendete Gerätekombination angepaßten Nomogrammes in Abbildung 2.1 berechnet. Die Abbildung ermöglicht die Ermittlung der Frequenzänderung bei einer Bedampfung einer Massenschichtdicke von 0,1 nm ($= 1 \text{ \AA}$) bei Kenntnis der Dichte des aufzudampfenden Materials und entstammt der Betriebsanleitung des Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerätes OSG 201 D. Gleichung 2.2 läßt sich mit der Massenbelegung $\varphi_M = \Delta m_S / A_Q$ und der Frequenzkonstanten $N = f_R d_Q$ umformulieren zu Gleichung 2.3:

$$\Delta f = -\frac{f_R^2 \varphi_M}{N \varrho_Q} \quad (2.3)$$

Faßt man die Konstanten zusammen unter Berücksichtigung des Verhältnisses der tatsächlich bedampften Quarzfläche A' zur gesamten schwingenden

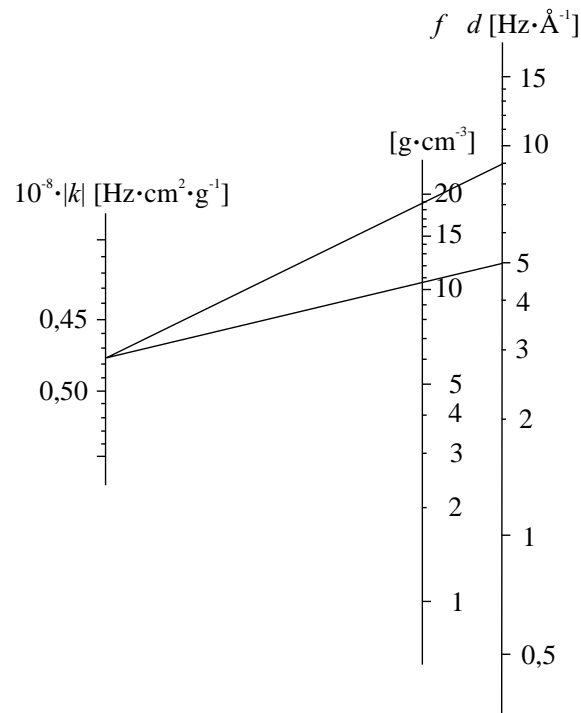


Abb. 2.1: Frequenzänderung des Schwingquarzes während der Bedampfung pro aufgedampfter Massenschichtdicke von 0,1 nm (= 1 Å) in Abhängigkeit der Dichte des verwendeten Metalls ($\rho_{\text{Au}}^{20^\circ\text{C}} = 19,32 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{\text{Ag}}^{20^\circ\text{C}} = 10,49 \text{ g cm}^{-3}$)

Fläche A , die bedingt durch die Halterung des Quarzes üblicherweise größer ist als die bedampfte Fläche A' , ergibt sich Gleichung 2.4 für die in Abbildung 2.1 verwendete Konstante k .

$$k = -\frac{f_{\text{R}}^2 A'}{N \rho_{\text{Q}} A} \quad (2.4)$$

Die ermittelte Frequenzänderung für 0,1 nm Massenschichtdicke wird mit der aufzudampfenden Schichtdicke multipliziert, um die Frequenzabnahme für den gesamten Bedampfungsprozeß zu erhalten. An den Meß- und Schaltgeräten wird die berechnete Verstimmung exakt voreingestellt und mittels einer digitalen sowie einer analogen Anzeige während der Bedampfung kontinuierlich kontrolliert. Die analoge Anzeige diente insbesondere der Kontrolle des exakten Abschaltzeitpunktes der Bedampfung. Dabei wurde bei Überschreitung des vordefinierten Schaltpunktes ein Blech als Blende elektronisch entriegelt, so daß es in der neuen Position zwischen der Quelle und den Substraten den weiteren Dampfstrom in Richtung auf die Substrate und damit eine weitere Kondensation verhinderte.

Die die Kuppel mit den Substraten tragende Kalotte rotierte mit einer Geschwindigkeit von in der Regel $8 - 12 \text{ U min}^{-1}$. Der Strom für die Schiffchenbeheizung wurde langsam erhöht, bis das Wolframschiffchen rot- bis

Tab. 2.1: Variierte Parameter bei der Erzeugung der verschiedenen Metallfilme

veränderte Parameter	„Werte“
Substratmaterial	Glas, Si, CaF_2
Verdampfungsmaterial	Au, Ag, Cr, Ti, CaF_2
Schiffchenmaterial	Wolfram, Tantal
Beheizungs-methode	indirekt über Stromdurchfluß direkt im Elektronenstrahlverdampfer
Verdampfungsraten	$1,6 \cdot 10^{-4} - 0,1 \text{ nm s}^{-1}$
Kalottendrehgeschwindigkeit	0, 5, 8 – 12, 17,3 U min^{-1}
Restdruck im Rezipienten	$10^{-6} - 10^{-7} \text{ Torr}$
erzeugte Schichtdicken	1 – 200 nm

weißglühend leuchtete und das zu verdampfende Metall geschmolzen war. Anschließend wurde die Bedampfungsblende zur Seite geschwenkt und eingerastet. Die Temperatur bzw. Stromstärke wurde jetzt so eingestellt, daß die mit dem Ratemeßgerät ORG 201 B gemessene gewünschte Bedampfungs-geschwindigkeit erreicht wurde. Dieses Meßgerät mißt die Änderung der Mas-senbelegung des Schwingquarzes – und damit auch der Substrate – pro Zeit-einheit. [14]

Sollten mehrere Materialien nacheinander aufgedampft werden, wie es für die in Kapitel 3 beschriebenen Experimente erforderlich war, konnte nach der gleichen Vorgehensweise erneut verfahren werden. Dazu mußte die zweite thermische Quelle bzw. der Elektronenstrahlverdampfer in der Anlage mit Schiffchen und Verdampfungsgut bestückt werden.

Nach der Bedampfung ist die Glocke wieder mit Warmwasser beheizt worden. Etwa 15 min nach Beendigung der Bedampfung wurde die Glocke belüftet und die bedampften Substrate entnommen. In der Tabelle 2.1 sind die variierten Parameter und erzeugten Schichtdicken zusammengefaßt.

2.3.2 Topographie

2.3.2.1 Meßprinzipien der verwendeten Geräte

Neben der Rastertunnel- (STM) ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM) die am weitesten verbreitete Methode der Nahfeldmikroskopie. Bei dieser Metho-de wird die Kraft gemessen, die zwischen einer Tastspitze und der Proben-oberfläche herrscht. Diese Kraft kann sich aus Kräften ganz unterschiedlichen Ursprungs zusammensetzen, von van-der-Waals- über Coulomb- bis zu elek-trostatischen bzw. magnetischen Wechselwirkungen.



Abb. 2.2: Scannerkopf des Beetle-UHV-SPM mit den drei x,y -Piezokristallen und dem z -Piezokristall in der Mitte

Die im allgemeinen angewandte Methode des Abrasterns der Oberfläche mit einer feinen Tastspitze an einem Cantilever im Kontaktmodus der Tastspitze mit der Oberfläche kann bei den hier untersuchten Proben keine Anwendung finden, da die zu untersuchenden, mechanisch instabilen Strukturen beeinflusst und verändert werden könnten. Zur Anwendung kommen daher Methoden, die überwiegend kontaktlos arbeiten. Es wurden Messungen mit zwei verschiedenen Gerätetypen durchgeführt.

Zum einen handelte es sich um ein herkömmlich mit Cantilever ausgestattetes „Dimension 3000“ mit „NanoScope IIIa“-Systemkontrollelektronik von Digital Instruments (DI). Dieses Gerät wurde im von DI patentierten „TappingMode“ betrieben. Der Cantilever wird dabei mittels eines Piezokristalls in Schwingungen versetzt. Die Resonanzfrequenz des Cantilevers in freier Umgebung ohne Krafteinfluß von der zu untersuchenden Probe liegt im allgemeinen zwischen 50 und 500 kHz. Bei konstanter Anregungsfrequenz wird die Tastspitze der Probe angenähert und „berührt“ im Arbeitszustand während jeder Oszillation einmal leicht die Probenoberfläche. Dadurch werden evtl. schädigende, lateralwirkende Kräfte auf die Probe vermieden. Der Krafteinfluß der Probe wirkt sich sowohl auf die Schwingungsamplitude als auch auf die -phase aus. Die Amplitude wird phasenunabhängig gemessen und gibt die Topographie wieder. Das Phasensignal wird im Vergleich zur Anregung durch den Piezokristall betrachtet und reagiert sensibel auf Änderungen in den Materialeigenschaften. Dadurch werden die Phasenbilder weitgehend unabhängig von der Topographie und zeigen im wesentlichen Unterschiede in der Zusammensetzung der Materialien auf der Probenoberfläche. Der „TappingMode“ hat gegenüber den üblichen Kontakt- und Nicht-Kontakt-Modi – im Nicht-Kontakt-Modus befindet sich die Tastspitze so weit von der Probenoberfläche entfernt, daß zwar kein direkter Kontakt mehr zustande kommt, aber immer noch Kräfte zwischen Probe und Spitze meßbar sind – zusätzlich den Vorteil, daß normalerweise störende Einflüsse wie elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze weitgehend bedeutungslos sind. Gemessen werden Amplitude und Phase optisch mit Hilfe einer geteilten Photodiode, auf die ein von dem Cantilever reflektierter Laserstrahl trifft. [10, 41, 42, 43, 61, 91, 118, 119]

Das zweite verwendete Gerät wurde von K. Besocke [22] im Forschungszentrum Jülich ursprünglich als Rastertunnelmikroskop (STM) ent-

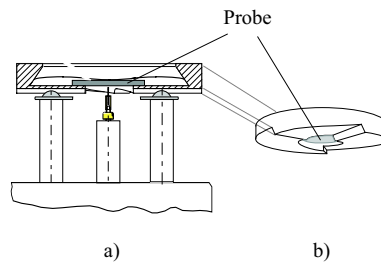


Abb. 2.3: (a) Seitenansicht des Scannerkopfes mit Tripel-Helix-Probenhalter und Nadelsensor; (b) Tripel-Helix-Probenhalter mit Blick auf die Auflageflächen

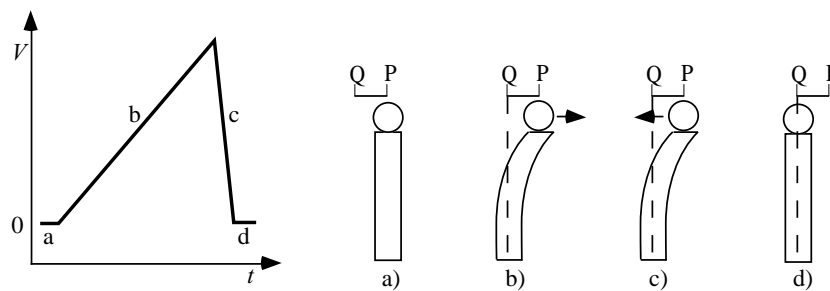


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Bewegung des Probenhalters von Punkt P nach Q in Abhängigkeit der Veränderungen der x,y -Piezospannungen V über der Zeit t . Die Kugel auf den als Rechteck dargestellten Piezokristallen symbolisiert die Auflagemechanik für den Probenhalter.

wickelt, später zum kombinierten STM/AFM weiterentwickelt und von Zeiss als „Beetle UHV SPM“ vertrieben. Bedingt durch die leichte, kleine und hochsymmetrische Bauweise (siehe Abbildung 2.2) ist das Beetle während des Betriebs von äußeren Einflüssen wie Temperaturschwankungen, Gebäudeschwingungen oder Schallwellen weitgehend unabhängig, während Cantilever-Geräte üblicherweise mit Hilfe aufwendiger Konstruktionen von der Umwelt entkoppelt werden.

Die Probe befindet sich auf einem Tripel-Helix-Probenhalter (Abbildung 2.3), der mit seinen drei schrägen Flächen auf der Unterseite auf drei x,y -Piezokristallen aufliegt. Durch geeignetes Ansteuern dieser Piezoelemente verbiegen sie sich langsam unter Mitnahme des Probenhalters. Ein schnelles Zurücksetzen der Piezospannungen verursacht eine ruckartige Rückwärtsbewegung der Piezokristalle in die Ausgangsposition, wobei der Probenhalter aufgrund seiner Trägheit dieser Piezoelementbewegung nicht folgen kann (Abbildung 2.4). Auf diese Weise wird die Probe durch eine Schraubenbewegung des Probenhalters an den z -Piezokristall angenähert, der sich mittig zwischen den drei x,y -Piezoelementen befindet und den Nadelsensor trägt.

Ein weiterer Unterschied zum „Dimension 3000“ ist die Art der Signaldetektion, die im Falle des „Beetles“ optikfrei rein elektro-mechanisch erfolgt. Als Detektor dient ein Mikroschwingquarz (Abbildung 2.5), der gleichzeitig

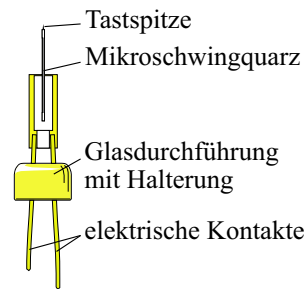


Abb. 2.5: Darstellung eines Schwingquarzes mit Tastspitze

die Tastspitze trägt. Der Schwingquarz wird zu Schwingungen mit seiner Resonanzfrequenz von ca. 1 MHz angeregt. Wirkt auf die Tastspitze in der Nähe der Probenoberfläche ein Kraftfeld, werden die mechanischen Parameter des Schwingquarzes verändert. Dies führt zu einer Verstimmung der Resonanzfrequenz. Während des Meßvorganges wird die Kraftwirkung zwischen Probe und Spitze, die sich direkt in der Verstimmung der Resonanzfrequenz äußert, durch die elektronische Regelung konstant gehalten. Zu diesem Zweck wird die z -Piezospannung in der Weise nachgeregelt, daß der Nadelsensor bei konstanter Kraftwirkung zwischen Oberfläche und Nadel der Oberfläche während des Rasterns in der Höhe nachgeführt wird. [36]

Als eigentliche Tastspitzen werden in beiden verwendeten Geräten kommerzielle Spitzen aus Silicium verwendet, die je nach Einsatz entweder auf einem Mikroschwingquarz (Beetle UHV SPM) oder einem Cantilever (Digital Instruments DI 3000) befestigt zum Einsatz kommen. Bei den Spitzen handelt es sich um pyramidale Körper, deren Kantenlänge und Höhe jeweils ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Daraus ergibt sich ein Winkel an der Spitze von ca. 55 bis 70° . Für die Messungen mit dem Cantilever-AFM befinden sich die Spitzen an einem Ende einer Cantilever-Feder, während die Si-Pyramiden im Falle des Beetle UHV-SPM auf der Schwingquarz-Konstruktion befestigt worden sind.

2.3.2.2 Rasterkraftmikroskopische Bilder von Inselfilmen

Es wurden verschiedene aufgedampfte Filme mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie gemessen. In Abbildung 2.6 sind ein 6 nm und ein 8 nm -Film abgebildet, die mit dem „Dimension 3000“ gemessen worden sind. Durch die gewählte Phasendarstellung werden insbesondere die Korngrenzen der sichtbaren Strukturen hervorgehoben. Die Untergrundtopographie des Glases, das auf Grund seiner starken Unebenheit für AFM-Messungen normalerweise ungeeignet ist, wird durch die Phasendarstellung weitgehend unterdrückt. Des weiteren haben elektrostatische Aufladungen der isolierten Au-Partikel auf einem Isolator auf das „Dimension 3000“ kaum einen Einfluß, während sie die Messungen mit dem „Beetle“ stark stören können.

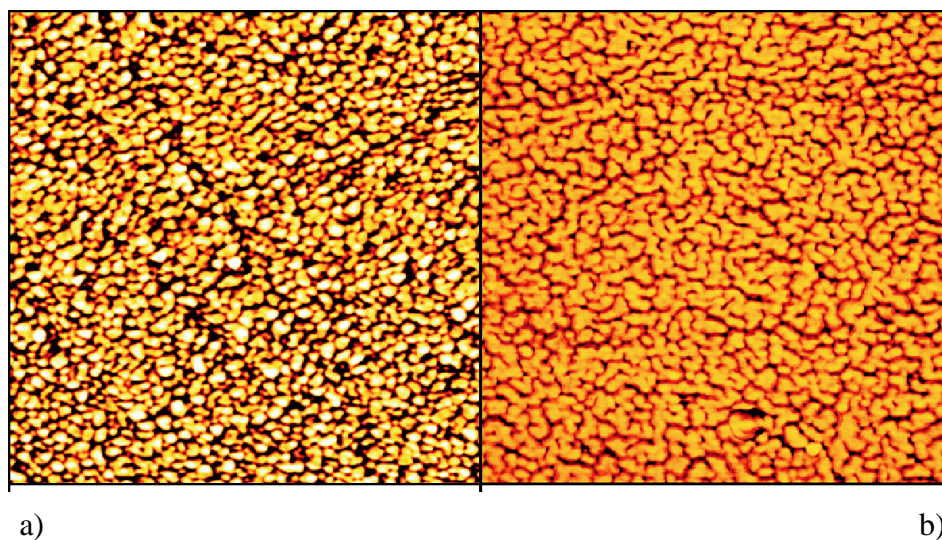


Abb. 2.6: AFM-Aufnahmen der Topographien eines 6 (a) und eines 8 nm-Filmes (b); Fläche $1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$

2.3.3 FTIR-Spektroskopie und spektroskopische Infrarotellipsometrie

2.3.3.1 FTIR-Spektroskopie

Wird Materie mit elektromagnetischer Strahlung beleuchtet, kann sie mit ihr wechselwirken. Die jeweilige Art und der Frequenzbereich der Wechselwirkung sind abhängig vom Aufbau der Materie selbst. Organische Moleküle zeigen im Bereich der infraroten Strahlung ihre charakteristischen Fundamentalschwingungen, während bei höheren Frequenzen die intensitätsschwächeren Oberschwingungen erkennbar sein können. Die IR-Strahlung, die für die IR-Spektroskopie benötigt wird und die für die Strukturaufklärung und Substanzidentifikation in der organischen Analytik von großer Wichtigkeit ist, umfaßt den ungefähren Wellenlängenbereich von 1 mm bis 800 nm. Die Spanne des mittleren IR, in dem in der Regel die Spektroskopie molekülspezifischer Schwingungsbanden erfolgt, reicht von $25 \mu\text{m}$ bis $2,5 \mu\text{m}$ ($\hat{=}\tilde{\nu} = 400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$).

Unter bestimmten Voraussetzungen kann ein Molekül elektromagnetische Strahlung absorbieren. Entscheidend ist dabei, daß das Molekül durch die Absorption der Strahlung und die daraus resultierenden, sich insgesamt kompensierenden Schwingungen sämtlicher Atome um ihre Gleichgewichtslagen sein Dipolmoment verändert. Der Schwerpunkt des insgesamt schwingenden Moleküls bleibt erhalten, so daß keine Translations- oder Rotationsbewegung des Moleküls verursacht wird. Ein zweiatomiges Molekül mit Atomen des gleichen Elementes kann wegen des fehlenden Dipolmomentes durch IR-Strahlung prinzipiell nicht zur Schwingung angeregt werden. Andererseits

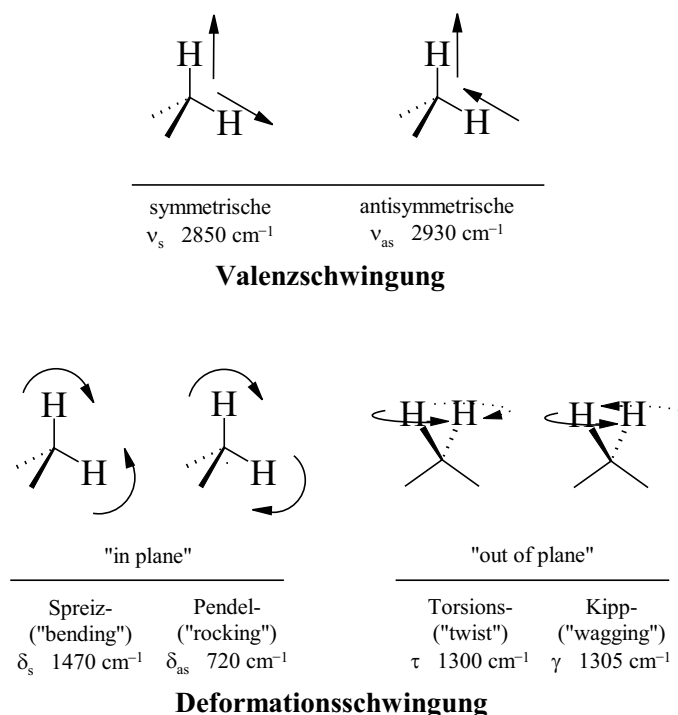


Abb. 2.7: Schwingungen der Methylengruppe (CH_2) in einfachen Alkanen

sind Moleküle aus Atomen verschiedener Elemente aus dem umgekehrten Grund prinzipiell IR-aktiv. [48]

Mehratomige Moleküle können zu ganz unterschiedlichen Schwingungen angeregt werden. Als Beispiel soll die Methylengruppe in einfachen, längerkettigen Alkanen dienen, da für die Verstärkungsexperimente in Kapitel 2.3.7 die Fettsäuren Stearin- und Arachinsäure (Octadecan- und Eicosansäure) verwendet werden, die hauptsächlich aus CH_2 -Gruppen bestehen. In Abbildung 2.7 sind die sechs möglichen Schwingungsformen mit den dazugehörigen Wellenzahlen für die Absorption dargestellt. Sie teilen sich auf in zwei Streck- und vier Deformationsschwingungen, welche wiederum teilbar sind in je zwei Schwingungen in der Ebene („in plane“) und zwei, die die Symmetrieebene verlassen („out of plane“), die durch die drei Atome $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ aufgespannt wird.

Jedes Molekül hat eine eigene Absorptionscharakteristik, für die die Molekülstruktur verantwortlich ist. Da sich sämtliche Moleküle, auch die Isomeren, in ihrer Struktur unterscheiden, besitzen sie charakteristische Spektren und lassen sich eindeutig identifizieren. Damit ist die IR-Spektroskopie anderen Methoden wie z.B. der Massenspektrometrie gegenüber im Vorteil. Die Massenspektrometrie ihrerseits lässt sich durch die Kopplung mit chromatographischen Trennverfahren in der Analyse von Substanzgemischen sowie der Strukturaufklärung durch die Möglichkeit der gezielten Mehrfachfragmentierung in MS^n -Experimenten einsetzen.

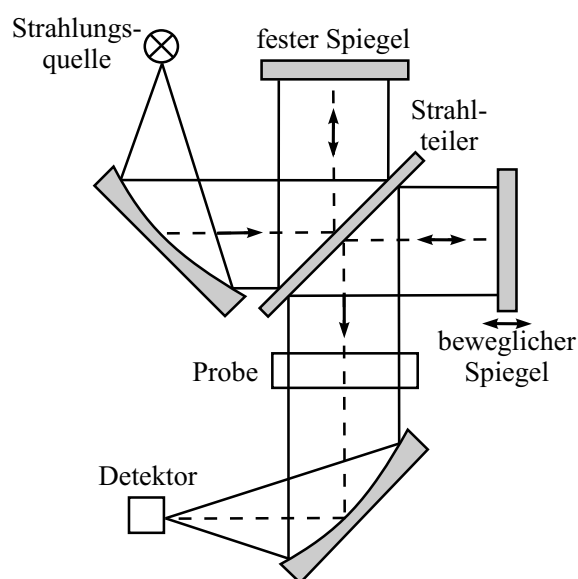


Abb. 2.8: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers mit Michelson-Interferometer als zentraler Baueinheit

IR-Spektren wurden lange Zeit mit dispersiven Spektrometern aufgezeichnet, deren zentrales Bauteil ein Gitter- oder Prismen-Monochromator darstellte. Der gesamte Wellenlängenbereich, der die Probe durchstrahlt hat, wurde mit dem Monochromator in die einzelnen Wellenlängen zerlegt und auf den Detektor geleitet. Seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts werden die dispersiven Spektrometer durch FTIR-Spektrometer verdrängt.

Das Prinzip der FTIR-Spektrometer beruht im wesentlichen darauf, daß die Messung nicht mehr für jede einzelne Wellenlänge im zu betrachtenden Bereich nacheinander durchgeführt werden muß, sondern mit Hilfe eines Interferometers, z.B. nach Michelson, die Strahlung der Quelle zur simultanen Messung des gesamten Spektralbereichs eingesetzt werden kann. In Abbildung 2.8 ist schematisch ein Spektrometer mit Michelson-Interferometer gezeichnet. Die Strahlung der Quelle wird durch den schräg stehenden, halbdurchlässigen Strahlteiler – im mittleren IR wird meistens KBr benutzt – in zwei Teile zerlegt, die jeweils an Spiegeln reflektiert werden und erneut den Strahlteiler treffen. Einer der beiden Spiegel ist beweglich und sorgt durch die optische Wegverlängerung für eine Phasendifferenz der beiden Teilstrahlen. Die beiden Teilstrahlen interferieren miteinander.

FT-Spektrometer besitzen mehrere Vorteile gegenüber dispersiven Geräten. Die Kontrolle der Position des beweglichen Spiegels geschieht mit Hilfe der Interferenzen eines HeNe-Lasers. Weil die Frequenzskala des Spektrometers an die des Lasers gekoppelt wird, ist damit eine hohe Wellenzahlstabilität verbunden (Connes-Vorteil). Der bereits auf dieser Seite angesprochene Multiplex-Vorteil ergibt sich aus der Tatsache, daß durch das Interferometer stets der gesamte Spektralbereich erfaßt wird und nicht

jede Wellenlänge einzeln. In der gleichen Zeit, die ein dispersives Spektrometer benötigt, um ein Spektrum zu registrieren, können mit einem FT-Gerät N Spektren gemessen werden, so daß sich das Rauschen wegen der N -fachen Messung für jedes spektrale Element um den Faktor \sqrt{N} reduziert. Dadurch verbessert sich deutlich das Signal/Rausch-Verhältnis. In FT-Spektrometern werden zudem runde Jacquinot-Blenden anstelle der Spaltblenden bei dispersiven Geräten verwendet. Sie haben eine größere Blendenöffnung als die Spaltblenden und ermöglichen somit einen höheren Strahlungsfluß während der Messung. (Lichtleitwert-Vorteil) Allerdings geht in den FTIR-Spektrometern u.a. durch den Strahlteiler ein Teil der Strahlungsintensität verloren, so daß sich die hier beschriebenen Vorteile nicht in voller Höhe auswirken können.

Als Strahlungsquelle werden häufig thermische, möglichst schwarze Strahler wie der „Globar“ eingesetzt. Er besteht aus Siliciumcarbid, das in verschiedenen Formen zum Einsatz kommt (Wendel, Stäbchen). Die Betriebstemperatur ist mit ca. 1500 K hoch und bedarf je nach Bauart ggf. der Kühlung.

Als Detektor wird häufig ein DTGS-Detektor verwendet, der in die Gruppe der thermischen Detektoren gehört. Er arbeitet mit dem pyroelektrischen Effekt, das bedeutet, daß eine Temperaturänderung des Kristalls aus deuteriertem Triglycinsulfat $[(ND_2CD_2COOD)_3 \cdot D_2SO_4]$ eine Änderung der inneren Dipolmomente und damit der elektrischen Polarisierung des Kristalls zur Folge hat. Dabei entsteht ein Spannungsstoß, der als Meßsignal dient. Der Arbeitsbereich dieses Detektortyps gilt im allgemeinen als linear.

2.3.3.2 Physikalische Grundlagen der Ellipsometrie

Die optischen Eigenschaften eines Stoffes werden vollständig durch den komplexen Brechungsindex \hat{n} wiedergegeben, der sich aus dem reellen Brechungsindex n als Realteil und dem Absorptionsindex k als Imaginärteil zusammensetzt (Gleichung 2.5).

$$\hat{n} = n + ik \quad (2.5)$$

Die dielektrische Funktion beschreibt die Wechselwirkung zwischen der Materie und der elektromagnetischen Strahlung und ist durch folgende Beziehungen mit dem komplexen Brechungsindex verknüpft (Gleichung 2.6):

$$\begin{aligned} \hat{\varepsilon} &= \hat{n}^2 \\ &= n^2 - k^2 + i2nk \\ &= \varepsilon' + i\varepsilon'' \end{aligned} \quad (2.6)$$

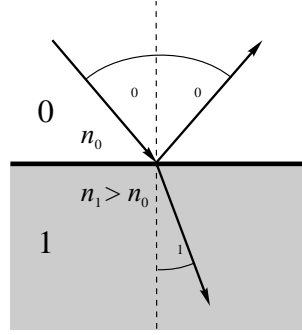


Abb. 2.9: Das Snelliussche Brechungsgesetz an einer Grenzfläche zwischen zwei nicht absorbierenden, halbunendlichen Medien 0 und 1

Für nichtabsorbierende Medien vereinfachen sich die Gleichungen durch das Entfallen des Absorptionsindex zu (Gleichung 2.7):

$$\varepsilon = n^2 \quad (2.7)$$

Wird eine Grenzfläche zwischen zwei nichtabsorbierenden Medien mit verschiedenen Brechungsindizes (n_0 und n_1) unter dem Einfallswinkel φ_0 bestrahlt, findet im Normalfall sowohl Reflexion an der Grenzfläche als auch Transmission durch die Grenzfläche und somit eine Brechung in das zweite Medium hinein statt (siehe Abbildung 2.9). Diesen Zusammenhang beschreibt das Brechungsgesetz nach Snellius:

$$n_0 \sin \varphi_0 = n_1 \sin \varphi_1 = \dots = n_m \sin \varphi_m \quad (2.8)$$

Der Feldvektor einer Welle ist jederzeit zerlegbar in zwei Komponenten. Sie sog. s-polarisierte Komponente steht senkrecht zur Einfallsebene, die von dem einfallenden und reflektierten Strahl aufgespannt wird, während die sog. p-polarisierte Komponente in der Einfallsebene liegt. Amplituden ($|r|$, $|t|$) und Phasen (δ) des gebrochenen (bzw. transmittierten) (t) und reflektierten (r) Strahls – und damit die elektromagnetische Welle insgesamt – werden durch die Fresnel-Koeffizienten (r_s , r_p , t_s , t_p) je nach Polarisationsrichtung beschrieben.

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{n_0 \cos \varphi_0 - n_1 \cos \varphi_1}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} = |r_s| e^{i\delta_s} \\ r_p &= \frac{n_1 \cos \varphi_0 - n_0 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_1} = |r_p| e^{i\delta_p} \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} t_s &= \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} = |t_s| e^{i\delta_s} \\ t_p &= \frac{2n_1 \cos \varphi_0}{n_1 \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_1} = |t_p| e^{i\delta_p} \end{aligned} \quad (2.10)$$

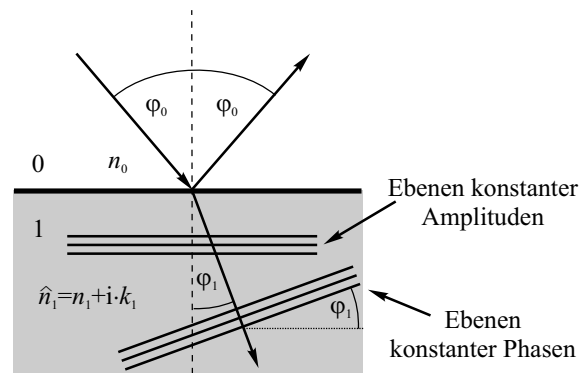


Abb. 2.10: Snelliussches Brechungsgesetz an absorbierenden Medien. Die Ebenen konstanter Phasen und Amplituden sind nicht mehr identisch.

Die Reflexionsgrade der beiden Komponenten für die Reflexion an einem gegebenen, nichtabsorbierenden Material in Abhängigkeit des Einfallswinkels φ_0 zeigen einen unterschiedlichen Verlauf. Die p-polarisierte Komponente besitzt eine Nullstelle, während die s-polarisierte Komponente über den gesamten Winkelbereich ansteigt und stets größere Werte besitzt. Der Winkel, an dem die p-Komponente die Nullstelle besitzt, heißt Brewsterwinkel φ_B :

$$\tan \varphi_B = \frac{n_1}{n_0} \quad (2.11)$$

Für absorbierende Medien wird der reelle Brechungsindex n durch den zusätzlich auftretenden Absorptionsindex k gemäß Gleichung 2.5 auf Seite 28 bzw. in Form der dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}$ gemäß Gleichung 2.6 komplex. Dadurch ergeben sich aus dem Brechungsgesetz nach Snellius (Gleichung 2.8) komplexe Brechungswinkel. Die elektromagnetische Welle wird inhomogen: Im Gegensatz zur Situation in nicht-absorbierenden Medien unterscheiden sich jetzt (außer bei senkrechter Inzidenz) die Ebenen konstanter Phasen von den Ebenen konstanter Amplituden, die sich durch die Absorption parallel zur Grenzfläche abschwächen (Abbildung 2.10). Um den komplexen Brechungswinkel φ_1 aus den Fresnel-Gleichungen zu entfernen, werden die entsprechenden Terme durch Ausdrücke mit φ_0 ersetzt. Die umgeformten Fresnel-Gleichungen für die erste Grenzfläche ergeben sich dann durch Ersetzen der jeweiligen Terme in den Gleichungen 2.9 und 2.10 durch die Wurzelausdrücke in den Gleichungen 2.12 und 2.13. Üblicherweise besteht das häufig auch als „Vormedium“ bezeichnete Medium 0 aus Luft, dessen Brechungsindex in der Praxis mit dem des Vakuums gleichgesetzt und damit als reell betrachtet wird.

$$\begin{aligned}
n_0 \cos \varphi_0 &= \sqrt{n_0^2(1 + \cos^2 \varphi_0)} = \sqrt{n_0^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \\
\hat{n}_1 \cos \varphi_1 &= \sqrt{\hat{n}_1^2(1 + \cos^2 \varphi_1)} = \sqrt{\hat{n}_1^2(1 - \sin^2 \varphi_1)} \\
&= \sqrt{\hat{n}_1^2 - \frac{\hat{n}_1^2 n_0^2}{\hat{n}_1^2} \sin^2 \varphi_0} = \sqrt{\hat{n}_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}
\end{aligned} \tag{2.12}$$

$$\begin{aligned}
\hat{n}_1 \cos \varphi_0 &= \frac{\hat{n}_1}{n_0} \sqrt{n_0^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \\
n_0 \cos \varphi_1 &= \frac{n_0}{\hat{n}_1} \sqrt{\hat{n}_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Trifft ein IR-Strahl auf eine dünne Schicht auf einem Substrat, wird es in der Schicht – wie in Abbildung 2.11 auf der nachfolgenden Seite dargestellt – aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes der Medien zu Vielfachreflexionen zwischen den jeweiligen Grenzflächen kommen. Bei der Summation der einzelnen Komponenten, die an der Vorderseite reflektiert werden bzw. nach den Reflexionen innerhalb der Schicht diese an der Vorderseite verlassen sowie denen, die die Schicht an der Rückseite verlassen, ist die Richtung des jeweiligen Teilstrahles in bezug auf die beteiligten Grenzflächen zu beachten (siehe Abbildung 2.11, $t_{01} \neq t_{10}$), um die Phase korrekt zu berücksichtigen. Die sich ergebende Summe ist eine geometrische Reihe, die zur Airy-Gleichung zusammengefaßt werden kann (siehe Gleichungen 2.14 bis 2.16). Die Berechnungen sind für die jeweiligen Polarisationskomponenten getrennt durchzuführen.

$$\begin{aligned}
r^A &= \frac{E_r}{E_0} = E_r^0 + E_r^1 + E_r^2 + \dots \\
&= r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{i\delta^G} + t_{01}t_{10}r_{12}r_{01}r_{12}e^{i2\delta^G} + \dots \\
&= \frac{r_{01} + r_{12}e^{i\delta^G}}{1 + r_{01}r_{12}e^{i\delta^G}}
\end{aligned} \tag{2.14}$$

$$\begin{aligned}
t^A &= \frac{E_t}{E_0} = E_t^0 + E_t^1 + E_t^2 + \dots \\
&= t_{01}t_{12}e^{i\frac{1}{2}\delta^G} + t_{01}r_{12}r_{10}t_{12}e^{i\frac{3}{2}\delta^G} + t_{01}r_{12}r_{10}r_{12}r_{10}t_{12}e^{i\frac{5}{2}\delta^G} + \dots \\
&= \frac{t_{01}t_{12}e^{i\frac{1}{2}\delta^G}}{1 + r_{01}r_{12}e^{i\delta^G}}
\end{aligned} \tag{2.15}$$

$$\delta^G = 4\pi\tilde{\nu}d\sqrt{\hat{n}_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \tag{2.16}$$

δ^G ist der Gangunterschied, der sich aus dem zweifachen Weg der Strahlung durch die Schicht ergibt (Gleichung 2.16). Die Phasenverschiebung, die beim Auftreffen der Welle auf die Grenzfläche erzeugt wird, wird von den Fresnel-Gleichungen berücksichtigt.

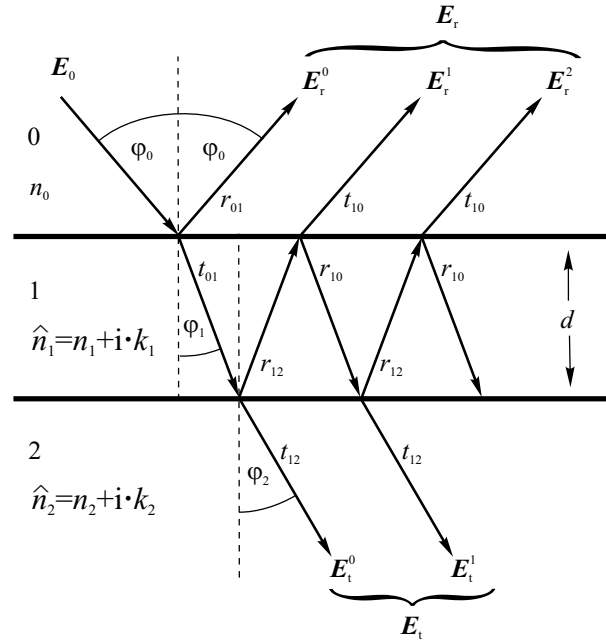


Abb. 2.11: Vielfachreflexionen in einer Schicht auf einem Substrat. Die Bezeichnungen der einzelnen Strahlen geben einerseits Auskunft, ob der Strahl an einer Grenzfläche reflektiert (r) wurde oder diese transmittiert (t) wurde, und andererseits die Reihenfolge der Medien, die an dem Vorgang beteiligt waren. (t_{01} : Der Strahl hat die Grenzfläche 01 von Medium 0 nach Medium 1 transmittiert. r_{12} : Der Strahl wurde von Medium 1 kommend an der letzten Grenzfläche zu Medium 2 reflektiert.)

Die Intensitäten des reflektierten (R) bzw. gebrochenen (transmittierten) Strahles (T') errechnen sich aus den Fresnel- bzw. Airy-Koeffizienten nach Gleichung 2.17 für jede einzelne Polarisationskomponente:

$$\begin{aligned} R &= rr^* = |r|^2 \\ T' &= \frac{\operatorname{Re}(\hat{n}_2 \cos \varphi_2)}{\operatorname{Re}(n_0 \cos \varphi_0)} |t|^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

R und T' sind die Reflexions- bzw. Transmissionsgrade, die sich als quadrierte Summe der addierten Feldamplituden ergeben. Der Quotient in Gleichung 2.17 ist für die Berechnung von T' als Geometriefaktor erforderlich und berücksichtigt die Winkeländerung in Folge der Brechung. Während R mit Hilfe der Spektrometer gemessen werden kann, stellt T' die Transmission durch eine Grenzfläche oder eine dünne Schicht dar und unterscheidet sich somit von dem meßbaren T , das sich als Transmissionsgrad durch die gesamte im Strahlengang befindliche Probe ergibt.

In Folge der Reflexion linear polarisierter Strahlung (Einfallswinkel $\varphi_0 = 70^\circ$, Polarisationswinkel $\alpha = 45^\circ$) an einer Oberfläche werden die Ampli-

tuden der p- und s-Komponente des Feldstärkevektors verschieden stark verändert (üblicherweise geschwächt). Außerdem erleiden beide Komponenten eine Phasenverschiebung, die sich im Normalfall voneinander unterscheidet. Dadurch ist die reflektierte Strahlung elliptisch polarisiert. Die Fresnel- und Airy-Koeffizienten enthalten beide Informationen und können zur Berechnung der sogenannten ellipsometrischen Parameter benutzt werden. Ob die Fresnel- oder die Airy-Koeffizienten verwendet werden, ist vom spektroskopierten bzw. berechneten Gegenstand abhängig.

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (2.18)$$

Δ ist hierbei die Phasendifferenz zwischen p- und s-Komponente und $\tan \Psi$ das Amplitudenbetragsverhältnis von p- zu s-Komponente.

$$\begin{aligned} \Delta &= \delta_p - \delta_s \\ \tan \Psi &= \frac{|r_p|}{|r_s|} \end{aligned} \quad (2.19)$$

2.3.3.3 Elliptische Polarisation

Die (spektroskopische) Ellipsometrie ist eine Spezialform der Reflexionsspektroskopie, bei der eine Probe mit linear polarisierter und damit nur in einer Ebene schwingender Strahlung beleuchtet wird. Linear und zirkular polarisierte Strahlung sind die zwei Sonderfälle der elliptischen Polarisation. In einem kartesischen Koordinatensystem sei z die Ausbreitungsrichtung der polarisierten Strahlung. Dann läßt sich der Feldstärkevektor in zwei Komponenten parallel zur x - bzw. y -Richtung zerlegen. Die x, y -Komponenten müssen weder den gleichen Betrag noch die gleiche Phase besitzen. Beträgt die Phasenverschiebung zwischen beiden Komponenten 0° bzw. 180° , handelt es sich um linear polarisierte Strahlung (siehe Abbildung 2.12 a). Die Polarisationsebene wird in diesem Fall durch die Amplituden der jeweiligen Komponenten bestimmt. Für eine zirkulare Polarisation müssen die Komponenten gleich groß und um $\pm 90^\circ$ phasenverschoben sein (siehe Abbildung 2.12 c). In allen anderen Fällen spricht man im allgemeinen von elliptischer Polarisation (siehe Abbildung 2.12 b). Die Spitze des Feldvektors dreht sich im Falle der elliptischen bzw. zirkularen Polarisation mit evtl. veränderlicher Amplitude im Laufe der Zeit um die Ausbreitungsrichtung. Ob es sich um eine rechts- oder linksdrehende elliptische bzw. zirkulare Polarisation handelt, hängt ab von der Phasendifferenz $\Delta = \delta_p - \delta_s$ (siehe auch Gleichung 2.19) der beiden linearpolarisierten Anteile (Linksdrehung: $0^\circ < \Delta < 180^\circ$, Rechtsdrehung: $180^\circ < \Delta < 360^\circ$). [100]

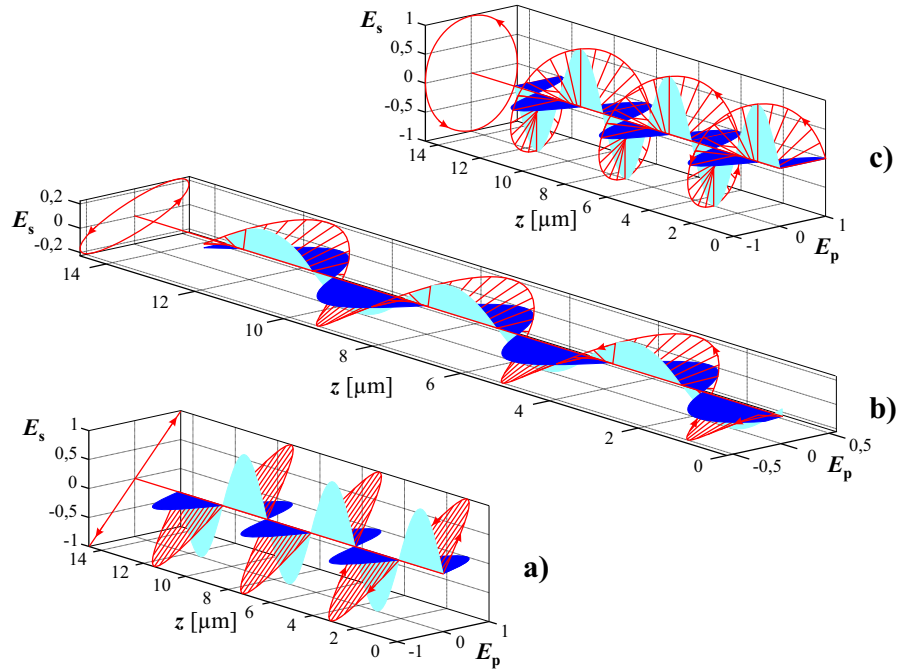


Abb. 2.12: Lineare (a), elliptische (b) und zirkulare (c) Polarisation der Strahlung. Abbildung (b) wurde um einen Faktor 2 im Vergleich zu (a) und (c) vergrößert dargestellt

Das Zustandekommen der elliptischen Polarisation bei der Reflexion läßt sich in zwei Schritte zerlegen. Bei der Erstellung der Abbildung 2.13 (sowie der Abbildung 2.12 b) wurden Verhältnisse zugrunde gelegt, wie sie bei der Messung der in dieser Arbeit behandelten Inselfilme bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ angetroffen werden können. Eine Schicht ($\hat{n} = 7 + 1i$, $d = 6 \text{ nm}$) auf einem Substrat (z.B. Glas, $n = 1,4$, halbbunendlich) wird mit linearpolarisierter Strahlung (Polarisationswinkel mit Azimut 45°) in einem Einfallswinkel von $\varphi_0 = 70^\circ$ beleuchtet. Die stattfindende Reflexion ändert (schwächt) zum einen die Amplituden der beiden Strahlungskomponenten in p- und s-Richtung üblicherweise unterschiedlich. Das verursacht zusätzlich zur Verringerung der Amplituden eine Drehung der Polarisationsebene. Zum anderen werden (im allgemeinen) beide Komponenten in ihrer Phase unterschiedlich verschoben. Die Superposition der p- und s-polarisierten Anteile ergibt elliptisch polarisierte Strahlung.

In dem weiteren Text dieser Arbeit wird die Nomenklatur bezüglich des Polarisationszustandes der Strahlung gemäß der erwähnten Dreiteilung verwendet, wobei die Bezeichnung elliptische Polarisation den linearen und zirkularen Zustand ausschließt.

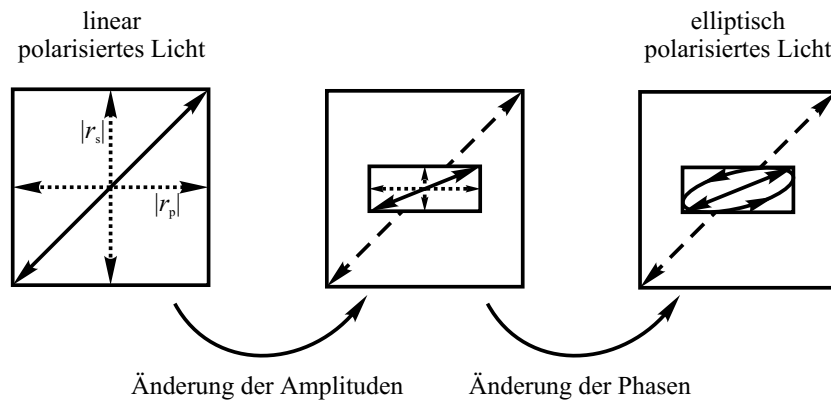


Abb. 2.13: Entstehung elliptisch polarisierter Strahlung durch Reflexion linear polarisierter Strahlung an einem Inselfilm auf Glas (siehe Text)

2.3.3.4 Spektroskopische FTIR-Ellipsometrie

Die spektroskopische FTIR-Ellipsometrie wurde ab ca. 1980 von A. Röseler am Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie der Akademie der Wissenschaften der DDR in Berlin-Adlershof entwickelt. [127] Zwar wurde die Kopplung eines Ellipsometers mit einem IR-Spektrometer 1955 erstmals von Beattie [17] publiziert, durch die Verwendung eines Dispersionsspektrometers stand für die Spektroskopie jedoch zu wenig Strahlungsintensität zur Verfügung, so daß die Routineanwendung erst seit 1980 durch die Kopplung mit einem FTIR-Spektrometer [126] möglich ist. [157] Ein routinemäßig einsetzbares, spektroskopisches FTIR-Ellipsometer besteht im wesentlichen aus einem handelsüblichen FTIR-Spektrometer (z.B. Bruker IFS 55), dessen Strahlung durch einen externen Ausgang in den angekoppelten Ellipsometer-Teil mit zwei drehbaren Polarisatoren, der Probe, dem optionalen Retarder und dem Detektor geführt wird. In Abbildung 2.14 ist schematisch die Anordnung dargestellt. Zusätzlich sind für die Strahlführung ein Planspiegel und zwei abbildende Spiegel erforderlich, damit der Strahl aus dem Spektrometer sowohl auf die Probe als auch auf die Detektorfläche fokussiert werden kann.

Als Polarisatoren eignen sich besonders Drahtgitterpolarisatoren, die aus aufgedampften Metallstreifen auf IR-transparenten Fenstern (z.B. KRS-5*, KBr, ZnSe) bestehen. Die Streifenbreite beträgt ca. $\lambda/5$ bis $\lambda/10$. λ entspricht hier der kürzesten, verwendeten Wellenlänge. Das elektrische Feld der Strahlung induziert in den Metallstreifen des Gitters einen Strom. Daher kann nur die Komponente senkrecht zu den Metallstreifen das Gitter passieren. Die Probe wird zwischen den beiden Polarisatoren positioniert.

*KRS-5 = „Kristallschmelze Nr. 5“, roter Mischkristall aus 42% TlBr und 58% TlJ

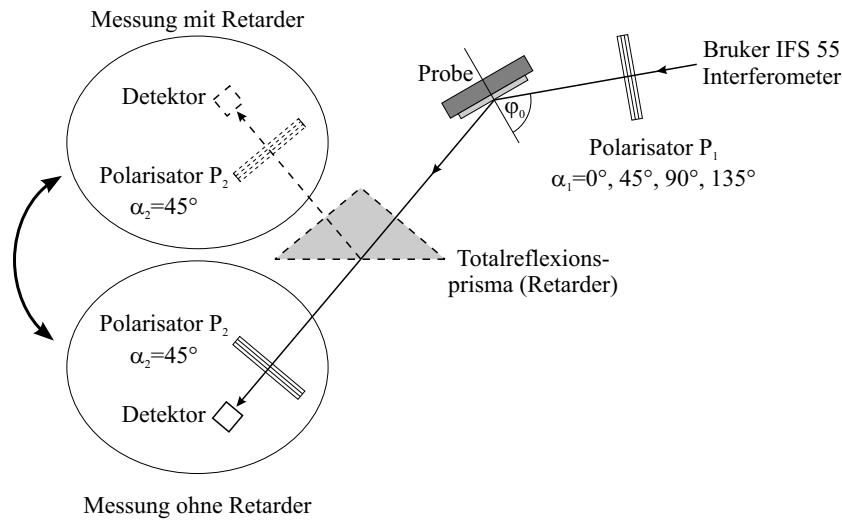


Abb. 2.14: Schematische Darstellung des Ellipsometers in den beiden Meßpositionen mit und ohne Totalreflexionsprisma (Retarder)

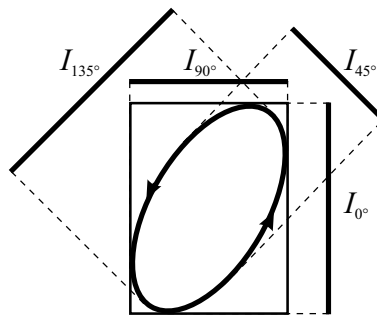


Abb. 2.15: Projektion der elliptisch polarisierten Strahlung sowie die in Abhängigkeit der Analysatorstellung experimentell ermittelten Amplituden

Bei den früher hauptsächlich verwendeten Ellipsometern wurde mit dem ersten Polarisator zwischen Strahlungsquelle und Probe die Polarisationssebene vorgegeben und mit dem zweiten, drehbaren Polarisator hinter der Probe die Strahlung charakterisiert. Dabei wurde im Prinzip die Form der durch die Reflexion entstandenen Ellipse ausgemessen. Der zweite Polarisator wird daher in der Regel Analysator genannt. Für die spektroskopische Ellipsometrie ist diese Art der Analyse praktisch unmöglich, da mehrere Bauteile wellenlängenabhängig nachgeführt werden müssen. In der ellipsometrischen FTIR-Spektroskopie werden zusätzlich alle Wellenlängen gleichzeitig detektiert, so daß eine wellenlängenabhängige Justage von Bauteilen unmöglich ist. Aus diesem Grund wird in der FTIR-Ellipsometrie photometrisch gearbeitet. In einem vollständigen Meßzyklus werden vier Messungen mit verschiedenen Polarisatorstellungen $\alpha_1 = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ bei fester Analysatorposition $\alpha_2 = 45^\circ$ durchgeführt (siehe Abbildung 2.15). Durch die feste Analysatorposition werden Komplikationen aufgrund der Polarisationsempfindlichkeit des Detektors vermieden. Um die Eigenpolarisation des Spektrometers,

die für Intensitätsunterschiede in den verschiedenen Polarisationsrichtungen verantwortlich ist, sowie die Eigenschaften des Detektors berücksichtigen zu können, wird eine Kalibration ohne Probe im Strahlengang auf gleiche Weise durchgeführt, wie die Messungen mit der zu analysierenden Probe. Aus den gemessenen Intensitätsspektren erhält man Ψ und Δ über folgende Beziehungen:

$$\cos 2\Psi = \frac{I_{90^\circ}/I_{90^\circ}^E - I_{0^\circ}/I_{0^\circ}^E}{I_{90^\circ}/I_{90^\circ}^E + I_{0^\circ}/I_{0^\circ}^E} \quad (2.20)$$

$$\sin 2\Psi \cos \Delta = \frac{I_{45^\circ}/I_{45^\circ}^E - I_{135^\circ}/I_{135^\circ}^E}{I_{45^\circ}/I_{45^\circ}^E + I_{135^\circ}/I_{135^\circ}^E} \quad (2.21)$$

In den Gleichungen 2.20 und 2.21 sind $I_\alpha(\tilde{\nu})$ die jeweiligen Intensitätsspektren aus der Probenmessung und $I_\alpha^E(\tilde{\nu})$ die jeweiligen aus den Kalibrationsmessungen.

Durch das Rauschen und die Tatsache, daß nach Gleichung 2.21 $\cos \Delta$ gemessen wird anstelle Δ direkt, werden die Ergebnisse für Δ im Bereich $|\cos \Delta| \approx 1$ ungenau. Außerdem ist Δ nur zwischen 0° und 180° eindeutig. Zum Ausgleich dieser Mängel wird ein zweiter Meßzyklus unter Verwendung eines Totalreflexionsretarders durchgeführt, der im Strahlengang zwischen Probe und Analysator positioniert wird. Dadurch wird die Phasendifferenz Δ um einen zusätzlichen Betrag δ^+ vergrößert, so daß als Meßgröße $\cos(\Delta + \delta^+)$ erhalten wird. In Kombination mit dem $\cos \Delta$ der ersten Messung läßt sich nach Gleichung 2.22 $\sin \Delta$ errechnen.

$$\sin \Delta = \frac{\cos \Delta \cos \delta^+ - \cos(\Delta + \delta^+)}{\sin \delta^+} \quad (2.22)$$

Die zusätzliche Phasendifferenz δ^+ ist bekannt. $|\delta^+|$ kann zwischen 30° und 150° liegen. 90° sind besonders vorteilhaft, weil Sinus und Cosinus gerade um diesen Winkel phasenverschoben sind. Korte et al. haben sich mit den Abhängigkeiten zwischen Einfallswinkel bzw. Reflexionswinkel auf der Prismenbasis, dem Brechungsindex des Prismenmaterials, der Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex sowie der aus diesen Angaben resultierenden zusätzlichen Phasendifferenz δ^+ detailliert beschäftigt. [79] Mit Hilfe von $\cos \Delta$ und $\sin \Delta$ kann die Phasendifferenz im gesamten Bereich von 0° bis 360° eindeutig bestimmt werden. Der in dieser Arbeit verwendete Retarder ist ein gleichschenkliges KRS-5-Prisma mit einem Dachwinkel von 100° . Die erzeugte zusätzliche Phasendifferenz δ^+ läßt sich nach Gleichung 2.23 errechnen [26]. Der Einfallswinkel $\varphi_{\text{Retarder}}$ auf der Prismenbasis muß größer sein als der kritische Winkel für die Totalreflexion φ_c , damit der Strahl auch bei einem geringen Öffnungswinkel des einfallenden Strahles total reflektiert wird.

$$\tan \frac{\delta^+}{2} = - \frac{\cos \varphi_{\text{Retarder}} \sqrt{\sin^2 \varphi_{\text{Retarder}} - \left(\frac{n_0}{n_{\text{Retarder}}} \right)^2}}{\sin^2 \varphi_{\text{Retarder}}} \quad (2.23)$$

Das verwendete KRS-5-Prisma verursachte mit $n = 2,37$ (bei 1000 cm^{-1}) eine zusätzliche Phasendifferenz von $\delta^+ = -83,9^\circ$.

2.3.3.5 Durchführung der infrarotspektroskopischen Messungen

Die Größe der präparierten Proben betrug bei den Glassubstraten $25 \times 75\text{ mm}^2$ und bei den CaF_2 -Kristallen $15 \times 20\text{ mm}^2$ oder $30 \times 60\text{ mm}^2$. Der Durchmesser der runden CaF_2 -Substrate betrug 22 mm. Zusätzlich wurden einige Si-Waferbruchstücke gemessen, deren Größe und Form stark variierte. Damit gewährleistet wurde, daß die Strahlung nur von der Probe und nicht von der Probenhalterung reflektiert wurde, wurden im Fall der kleineren CaF_2 - und der verschiedenen großen Si-Stücke rußgeschwärzte Metallblenden ungefähr ein Millimeter vor den Proben angebracht. Die geschwärzte Fläche der Blenden betrug ca. 16 cm^2 mit einer in der Mitte befindlichen Blendenöffnung von 8 mm Durchmesser. Die Innenkanten sind dem Einfallswinkel entsprechend auf einen Winkel von 70° abgeschrägt, damit bei schrägem Strahlungseinfall keine Verkleinerung der meßbaren Fläche durch Schattenwurf entstand.

Die Wahl des Einfallswinkels φ_0 für die Messung ist abhängig von den optischen Eigenschaften der Probe bzw. des Substrates. Es ist darauf zu achten, daß bei der Untersuchung transparenter Schichten zwischen φ_0 und dem Brewsterwinkel φ_B des Substrates ein Abstand von mindestens $5 - 10^\circ$ eingehalten wird, da am Brewsterwinkel selbst nur die s-Komponente der Strahlung reflektiert wird. Winkel zwischen φ_B und 80° sind besonders günstig, denn hier sind in der Regel sowohl die Reflexionsgrade für die p- und s-Komponente als auch die Differenz zwischen beiden größer als zwischen 0° und φ_B .

Des weiteren ist günstig, wenn die Reflexionen von den Rückseiten der Proben die Meßergebnisse nicht beeinflussen, da ein solcher Einfluß die exakte Auswertung der Messungen wesentlich erschweren würde. Zu diesem Zweck wurden die Glas- und die CaF_2 -Substrate unter Verwendung von Paraffin als Immersionsflüssigkeit für die Dauer der Messung auf einem keilförmigen Träger aus Glas befestigt. Die Rückseite dieser Keilplatte war um einen Winkel von 10° gegenüber der Vorderseite geneigt, so daß an ihr reflektierte Strahlung den Detektor nicht erreichte.

Standardmäßig wurden mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} vier Meßzyklen mit jeweils 32 Scans bei den vier Polarisatorstellungen 0° , 45° , 90° , 135° durchgeführt. Die Proben wurden jeweils mit und ohne Retarder gemessen, so daß letztendlich 1024 Einzelmessungen durchgeführt wurden. Bei Bedarf wurden diese Parameter variiert.

In dem FTIR-Spektrometer IFS 55 der Firma Bruker, das für diese Arbeit verwendet wurde, war als Strahlungsquelle ein nichtgekühlter Globar und als Detektor ein DTGS-Detektor sowohl extern als auch intern in Betrieb.

Während dieser Arbeit wurden die Messungen in der Regel mit folgenden Einstellungen durchgeführt. Sollten abweichende Parameter verwendet worden sein, werden diese an den betreffenden Stellen im Text kenntlich gemacht.

- Scangeschwindigkeit 3 kHz
- spektrale Auflösung 8 cm^{-1}
- Durchmesser der Jacquinot-Blende im Spektrometer 5 mm
- KBr Strahlteiler
- Einfallswinkel 70° bei Glas-, CaF_2 - und Metall-Substraten; 65° bei Si-Substraten
- Apodisationsfunktion Blackman-Harris 3-Term
- doppeltes Zerofilling

Transmissionsmessungen wurden im Probenraum des Spektrometers durchgeführt. Dabei wurden in der Regel 128 Einzelmessungen aufsummiert. Die Jacquinot-Blende wurde auf 3,5 mm verkleinert, um die auf den Detektor treffende Strahlungsleistung zu verringern.

2.3.3.6 Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen

Das primäre Ergebnis der ellipsometrischen Messungen sind die ellipsometrischen Parameter $\tan \Psi$ und Δ , die nach den Gleichungen 2.20 bis 2.22 auf Seite 37 direkt aus den gemessenen Einkanalspektren ermittelt werden. Sie geben über die Gleichungen 2.18 und 2.19 auf Seite 33 Auskunft über das Reflexionsverhalten einer Oberfläche oder einer Schicht in bezug auf die nach p- und s-Komponenten aufgetrennten Veränderung der Amplituden bzw. Phasen.

Es wurde eine Serie von Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken von Gold auf Glas hergestellt, deren optisches Verhalten anhand der ellipsometrischen Parameter untersucht wurde. Diese Proben stellen die Basis dieser Arbeit dar und wurden durch zusätzliche Experimente ergänzt.

Als Substrate wurden handelsübliche Glasobjektträger benutzt, wie sie in der Mikroskopie Verwendung finden. Dieses Material ist mit $25 \times 75\text{ mm}^2$

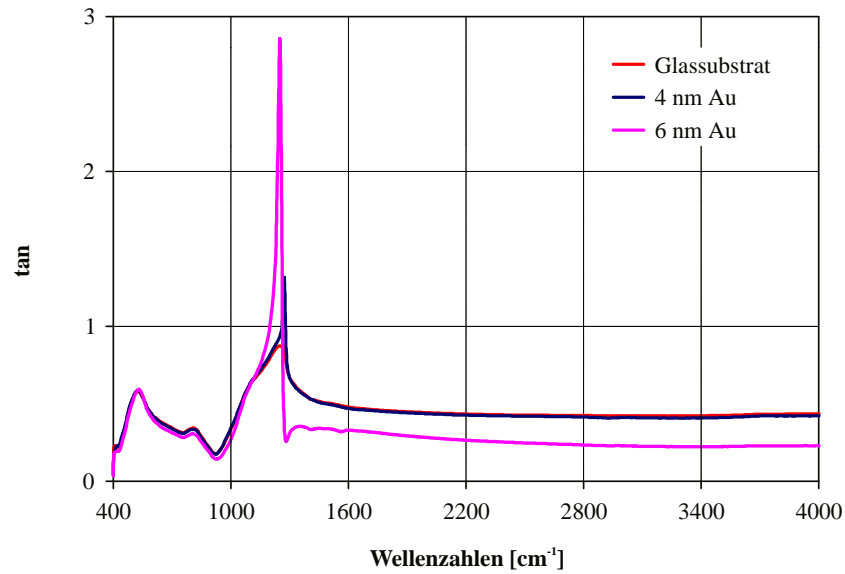


Abb. 2.16: $\tan \Psi$ -Spektren (Glassubstrat, 4 nm- und 6 nm-Goldfilm auf Glas)

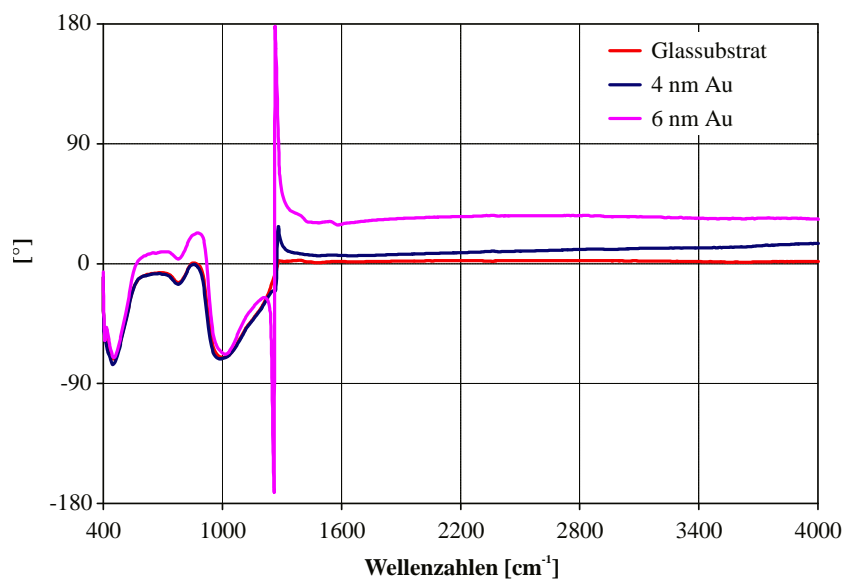


Abb. 2.17: Δ -Spektren (Glassubstrat, 4 nm- und 6 nm-Goldfilm auf Glas)

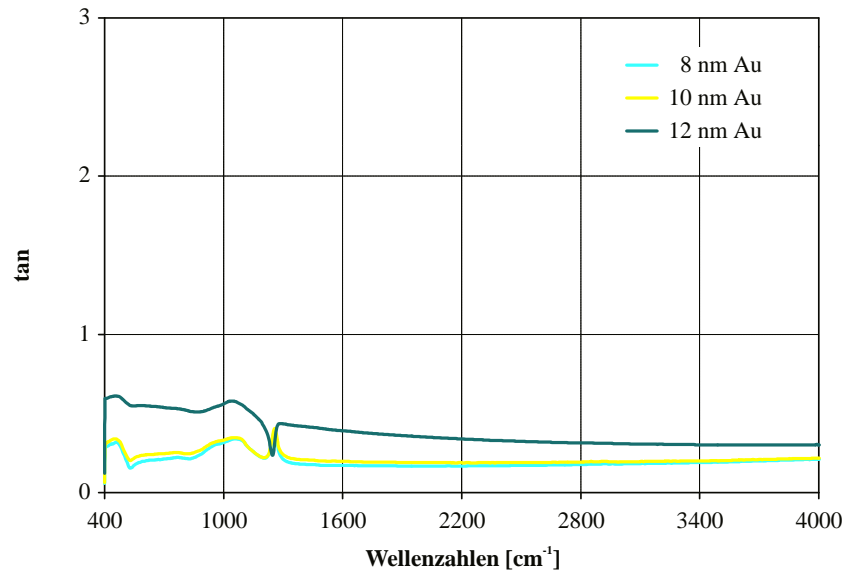


Abb. 2.18: $\tan \Psi$ -Spektren (8 nm-, 10 nm- und 12 nm-Goldfilm auf Glas)

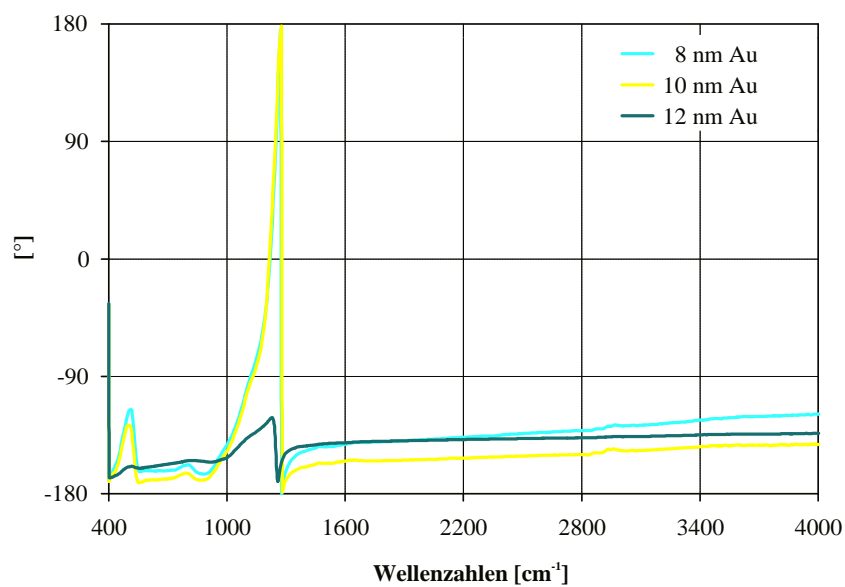


Abb. 2.19: Δ -Spektren (8 nm-, 10 nm- und 12 nm-Goldfilm auf Glas)

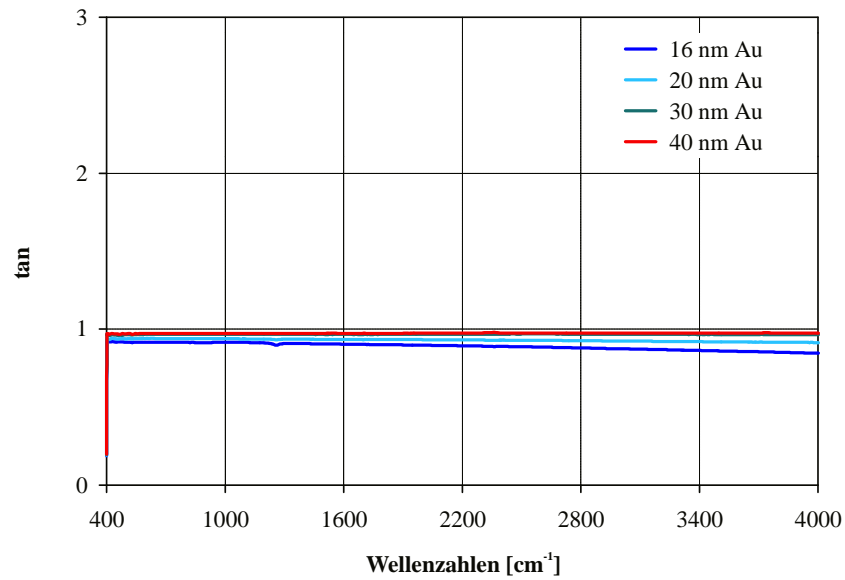


Abb. 2.20: $\tan \Psi$ -Spektren (16 nm- bis 40 nm-Goldschicht auf Glas)

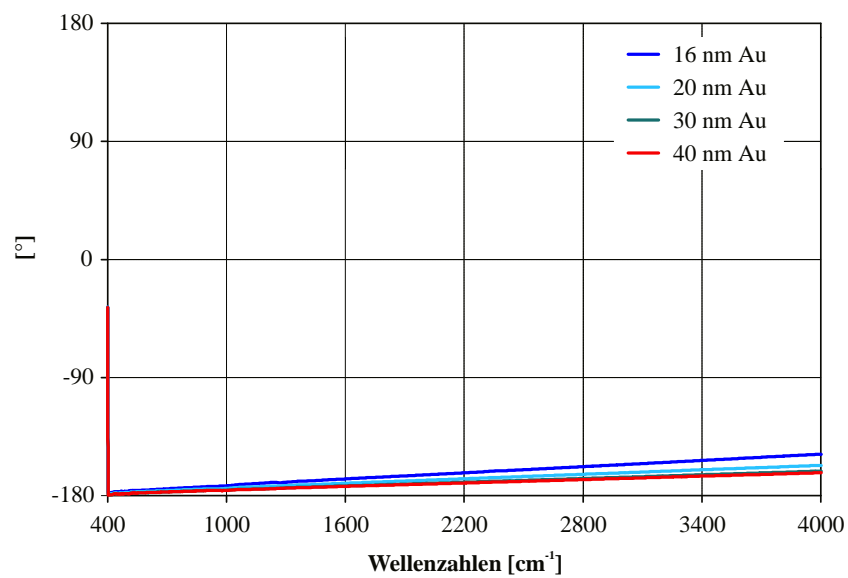


Abb. 2.21: Δ -Spektren (16 nm- bis 40 nm-Goldschicht auf Glas)

bedampfbarer Fläche so großflächig, daß ohne die in Kapitel 2.3.3.5 beschriebenen rußgeschwärzten Blenden gemessen werden konnte. Diese Substrate sind zudem kostengünstig. Die eingeschränkte Transparenz für IR-Strahlung sowie die starke Absorption im Bereich der Reststrahlenbande des Glases [127] stellen keine Beeinträchtigungen dar, weil in erster Linie die Eigenschaften der aufgedampften Schichten untersucht wurden und nicht das Verhalten organischer Beschichtungen auf diesen Filmen, wenngleich auch das eingeschränkt möglich ist (siehe Kapitel 2.3.7 und 2.4.5).

Die Substrate wurden, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, mit Goldschichten zwischen 4 nm und 200 nm Schichtdicke bedampft. Anschließend wurden die Proben ellipsometrisch gemessen. Auf den Seiten 40 bis 42 sind in den Abbildungen 2.16, 2.18 und 2.20 die $\tan \Psi$ -Spektren sowie in den Abbildungen 2.17, 2.19 und 2.21 die Δ -Spektren ausgewählter Proben aus verschiedenen Schichtdickenbereichen dargestellt.

2.3.4 Die optischen Konstanten n und k und die Schichtdicke d

2.3.4.1 Berechnung der optischen Konstanten aus den ellipsometrischen Parametern

Da es möglich ist, aus den optischen Konstanten die ellipsometrischen Parameter zu berechnen, können umgekehrt aus $\tan \Psi$ und Δ Brechungsindex n_1 und Absorptionsindex k_1 berechnet werden. Für den Fall eines halbbunendlichen, homogenen Mediums wird Gleichung 2.18 auf Seite 33 mit den Gleichungen 2.6, 2.9 und 2.12 auf den Seiten 28 bis 31 umgeschrieben.

$$\frac{r_{p,01}}{r_{s,01}} = \frac{n_0 \sin \varphi_0 \tan \varphi_0 - \sqrt{\hat{\varepsilon}_1 - (n_0 \sin \varphi_0)^2}}{n_0 \sin \varphi_0 \tan \varphi_0 + \sqrt{\hat{\varepsilon}_1 - (n_0 \sin \varphi_0)^2}} \quad (2.24)$$

Darin sind $r_{p,01}$ und $r_{s,01}$ die Fresnel-Koeffizienten für die parallele bzw. senkrechte Komponente an der Grenzfläche zwischen den Medien 0 und 1. $\hat{\varepsilon}_1$ ist die dielektrische Funktion des halbbunendlichen Mediums. n_0 ist der Brechungsindex des Vormediums. Gleichung 2.24 wird aufgelöst nach ε'_1 und ε''_1 :

$$\begin{aligned} \hat{\varepsilon}_1 &= \varepsilon'_1 + i \cdot \varepsilon''_1 = (n_1 + i \cdot k_1)^2 \\ \varepsilon'_1 &= n_1^2 - k_1^2 \\ &= (n_0 \sin \varphi_0)^2 \left[1 + \tan^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right] \\ \varepsilon''_1 &= 2n_1 k_1 \\ &= -(n_0 \sin \varphi_0 \tan \varphi_0)^2 \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Daraus ergeben sich n_1 und k_1 :

$$\begin{aligned} n_1 &= \left(\frac{1}{2} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_1''^2} + \varepsilon_1'} \right) \\ k_1 &= \left(\frac{1}{2} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_1''^2} - \varepsilon_1'} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Die in diese Gleichungen eingehenden Werte φ_0 , Ψ , Δ und n_0 sind einheitenlose Zahlenwerte, die von externen Kalibrationen und Standards unabhängig sind. Daher sind auch $\hat{\varepsilon}_1$ und \hat{n}_1 als reine Zahlenwerte unabhängig von Vergleichen mit externen Angaben.

Besteht das betrachtete System aus einer Schicht auf einem Substrat, erfolgt die Berechnung der optischen Konstanten und der Schichtdicke nicht mehr über die Fresnel-Gleichungen sondern über die Airy-Formel (Gleichung 2.14 auf Seite 31). Algebraisch ist diese Gleichung nicht mehr zu lösen, so daß die Berechnung nur iterativ möglich ist, indem die ellipsometrischen Parameter einer Probe durch angenommene optische Konstanten für die Schicht simuliert und mit den gemessenen Werten für $\tan \Psi$ und Δ verglichen werden. Nach dem Vorschlag von A.R. Reinberg [120, 127, 135] werden in die ellipsometrische Grundgleichung 2.18 die Airy-Gleichungen 2.14 eingesetzt und die Gleichung 2.27 durch Zusammenfassung der Fresnel-Koeffizienten zu Gleichung 2.28 vereinfacht:

$$\begin{aligned} \frac{r_p^A}{r_s^A} &= \frac{\left(\frac{r_{p,01} + r_{p,12} e^{i\delta_G}}{1 + r_{p,01} r_{p,12} e^{i\delta_G}} \right)}{\left(\frac{r_{s,01} + r_{s,12} e^{i\delta_G}}{1 + r_{s,01} r_{s,12} e^{i\delta_G}} \right)} \\ &= \frac{(r_{p,01} + r_{p,12} e^{i\delta_G})(1 + r_{s,01} r_{s,12} e^{i\delta_G})}{(1 + r_{p,01} r_{p,12} e^{i\delta_G})(r_{s,01} + r_{s,12} e^{i\delta_G})} \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\frac{r_p^A}{r_s^A} = \frac{A + BX + CX^2}{D + EX + FX^2} \quad (2.28)$$

r_p^A und r_s^A sind die Airy-Reflexionskoeffizienten der Schicht für die jeweilige Polarisationskomponente. Die einzelnen Terme in Gleichung 2.28 besitzen folgende Bedeutungen:

$$\begin{aligned} X &= e^{i4\pi \tilde{\nu} d_1 (\hat{n}_1 \cos \varphi_1)} \\ A &= r_{p,01}; & B &= r_{p,12} + r_{p,01} r_{s,01} r_{s,12}; \\ C &= r_{p,12} r_{s,01} r_{s,12}; & D &= r_{s,01}; \\ E &= r_{s,12} + r_{p,01} r_{p,12} r_{s,01}; & F &= r_{p,01} r_{p,12} r_{s,12}; \end{aligned} \quad (2.29)$$

Gleichung 2.28 ist eine quadratische Gleichung und kann nach null aufgelöst werden:

$$\left(\frac{r_p^A}{r_s^A}F - C\right)X^2 + \left(\frac{r_p^A}{r_s^A}E - B\right)X + \left(\frac{r_p^A}{r_s^A}D - A\right) = 0 \quad (2.30)$$

Reinberg entwickelte diese Methode für die Berechnung nichtabsorbierender Schichten. Die Ermittlung von n_1 und d erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird n_1 ermittelt, indem die Gleichung 2.30 nach X aufgelöst wird und die gemessenen $\tan \Psi$ - und Δ -Werte gemäß Gleichung 2.18 als r_p^A/r_s^A sowie die optischen Konstanten des Vormediums und des Substrates eingesetzt werden. Die Lösungen der quadratischen Gleichung sind im allgemeinen komplex. Wenn $k_1 = 0$ ist, muß $|X| = 1$ sein, da n_1 reell ist und somit die Lösung auf dem Einheitskreis der komplexen Zahlenebene liegen muß. Daher wird der gesuchte Brechungsindex n_1 solange variiert, bis diese Bedingung erfüllt ist. Mit Hilfe des ermittelten Brechungsindex n_1 der Schicht wird in einem zweiten Schritt nach Gleichung 2.29 der Wert für die Schichtdicke d errechnet.

Für die Berechnungen absorbierender Schichten wurde von A. Röseler [125, 135] die oben beschriebene Methode von Reinberg modifiziert und so um die Berechnung von k_1 erweitert. Die nach X aufgelöste quadratische Gleichung 2.30 wird für eine vorgegebene Ebene aus n_1 - k_1 -Kombinationen berechnet. Man erhält eine zweidimensionale Matrix aus „ X_a “-Werten, die eine Funktion der möglichen n - und k -Werte der Schicht sind. Wird X über die Exponentialfunktion gemäß Gleichung 2.29 berechnet, indem zu der n_1 - k_1 -Ebene noch der zu erwartende Schichtdickenbereich d vorgegeben wird, erhält man eine dreidimensionale Matrix aus „ X_b “-Werten. X_a und X_b müssen für die Schicht theoretisch identisch sein, da sie die auf zwei verschiedene Weisen berechnete gleiche Größe darstellen. Um die optimalen Parameter n_1 , k_1 und d zu finden, werden X_a und X_b voneinander subtrahiert und die optischen Parameter gesucht, die in dieser Differenz die geringste Abweichung von null erzeugen. Der gesamte Berechnungsvorgang muß in einer Schleife für jede Wellenzahl separat durchgeführt werden. Die Spektren setzen sich letztlich aus den für jede Wellenzahl berechneten Einzelergebnissen zusammen. Da sich die geometrische Schichtdicke der Probe nicht in Abhängigkeit der Wellenzahl der einfallenden Strahlung ändert, dient u.a. die (weitgehende) Konstanz der aus den ellipsometrischen Parametern berechneten d_E -Spektren*

*Die d_E -Werte können sich von den über den Schwingquarz ermittelten d -Werten unterscheiden, da sie auf einer anderen Grundlage ermittelt worden sind. Während die d -Werte Angaben über die Schichtdicke aufgrund einer Massenabscheidung liefern, ergeben sich die d_E -Werte aus den optischen Eigenschaften der betrachteten Materialien und Schichten (siehe Vorbemerkungen auf Seite III).

als Kriterium für sinnvolle Ergebnisse. Des weiteren steht für die Berechnung und die nachfolgende Analyse der Ergebnisse ein großer, weitgehend monotoner und unstrukturierter Spektralbereich zur Verfügung. Die modellierten Ergebnisse für jedes einzelne spektrale Element müssen innerhalb des gesamten Bereiches plausibel sein. Durch die große Anzahl an Einzelergebnissen/Spektralkpunkten ist diese Art der Berechnung zum einen möglich und zum anderen von hoher Genauigkeit. [125] (Bei der Behandlung organischer Schichten mit starker Strukturierung der Spektren wäre zunächst die Schichtdicke in Gebieten mit $k = 0$ zu suchen, bevor die Berechnung von n und k vorgenommen werden könnte. Diese Vorgehensweise wurde bei den metallbedampften Proben nicht verwendet.)

2.3.4.2 Durchführung der Simulation

Für die Durchführung der Simulationen stand ein Satz von Programmen zur Verfügung, der von Röseler unter Verwendung der Programmiersprache Matlab® entwickelt worden ist. Für die konkreten Anwendungen wurden die Programme im Fortgang der Forschungen modifiziert, wobei der Kern der Programme erhalten blieb.

Die Rechnungen werden je nach Art der Proben auf verschiedene Weise durchgeführt. Besteht die Probe aus einem transparenten Film auf einem Substrat, wird das um die Bestimmung des Parameters k erweiterte Reinberg-Verfahren angewandt (Gleichungen 2.27 bis 2.30 auf den Seiten 44 bis 45). Ist die aufgedampfte Schicht nicht mehr transparent, wird die Schicht als halbumendliche Metallschicht behandelt. Dann interessiert für die Berechnung nur noch die Metalloberfläche. Die Rechnungen geschehen in dem Fall nach den Gleichungen 2.24 bis 2.26 auf den Seiten 43 bis 44. Für den Bereich zwischen transparent und nicht transparent wurde jeweils getestet, welches Verfahren die plausibleren Ergebnisse liefert. Als Plausibilitätskriterien gelten zum einen, daß die errechnete Schichtdicke d_E über den gesamten Spektralbereich weitgehend konstant ist. Zum anderen müssen die errechneten optischen Konstanten in einem Gesamtzusammenhang zu den anderen Proben der Meßreihe stehen. Im Endeffekt wurden die Proben bis zu einer Schichtdicke von 12 nm mittels des modifizierten Reinberg-Verfahrens und die Proben ab 16 nm Schichtdicke über die Gleichungen der Metalloptik berechnet (vgl. Gleichungen 2.24 bis 2.26).

Im Fall der Berechnungen nach Reinberg müssen für die Iteration für die zu ermittelnden Größen n , k und d Suchbereiche vorgegeben werden, innerhalb derer die Rechnungen durchgeführt werden. Die zugelassenen Wertebereiche sowie die Intervallgrößen Δn , Δk und Δd innerhalb der Wertebereiche wurden für jede einzelne Probe aufgrund von Erfahrungswerten individuell

festgelegt und während der Berechnungsprozedur – falls erforderlich – variiert. Die Schichtdicke wurde üblicherweise in einem Bereich von ± 2 nm um die während der Bedampfung durch den Schwingquarz ermittelte Schichtdicke gesucht. Eine Ausweitung des Suchbereichs änderte an den Ergebnissen nichts. Die Berechnungen müssen für jede einzelne zu betrachtende Wellenzahl $\tilde{\nu}$ durchgeführt werden, so daß sich z. T. eine beträchtliche Rechenzeit ergeben kann.

2.3.4.3 Simulierte n - k -Spektren

In den Abbildungen 2.22 und 2.23 sind die aus den ellipsometrischen Parametern berechneten Brechungsindex- und Absorptionsindexspektren für verschiedene Metallfilme mit unterschiedlicher Schichtdicke aufgetragen. Brechungsindex und Absorptionsindex können durch die Berechnungsprozedur bedingt nur die vorgegebenen Zahlenwerte annehmen, da die Intervallschritte Δn , Δk und Δd für den zulässigen Wertebereich diskret vorgegeben werden. Daher besitzen die Brechungsindex- und Absorptionsindexspektren eine leichte Treppenform, die z.B. in dem n -Spektrum des 12 nm-Films zu erkennen ist.

2.3.5 Elektrische Widerstandsmessung

2.3.5.1 Theoretische Überlegungen

Aus den optischen Konstanten n und k läßt sich über Gleichung 2.25 auf Seite 43 die komplexe dielektrische Funktion $\hat{\varepsilon}$ errechnen. Der Zusammenhang zwischen den optischen Konstanten n und k – oder auch als ε' und ε'' ausgedrückt – und der elektrischen Leitfähigkeit σ bzw. dem elektrischen Widerstand R läßt sich aus der Metalloptik und den Maxwellschen Gleichungen herleiten [100, 158].

Die Feldgleichung für das magnetische Wirbelfeld, das durch ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld verursacht wird, lautet:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \dot{\mathbf{D}} + \mathbf{j} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \dot{\mathbf{E}} + \sigma \mathbf{E} \quad (2.31)$$

Wenn \mathbf{E} den elektrischen Vektor einer elektromagnetischen Welle darstellt, der periodisch um die Ausbreitungsrichtung der Welle schwingt, wird \mathbf{E} durch $\mathbf{E}' = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ ersetzt. Damit wird Gleichung 2.31 zu

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}' = \left[\varepsilon_r \varepsilon_0 + \frac{\sigma}{\omega} i \right] \dot{\mathbf{E}}' = \hat{\varepsilon} \dot{\mathbf{E}}' \quad (2.32)$$

Der Vergleich der komplexen dielektrischen Funktion $\hat{\varepsilon}$ aus Gleichung 2.32 mit der aus Gleichung 2.25 zeigt den Zusammenhang zwischen σ und den

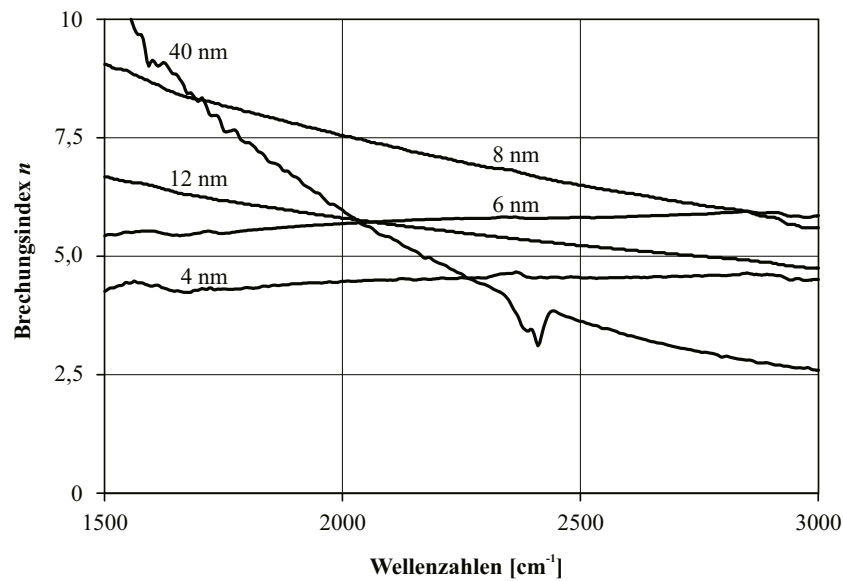


Abb. 2.22: Aus den Ellipsometriespektren berechnete n -Spektren für Schichten unterschiedlicher Schichtdicke

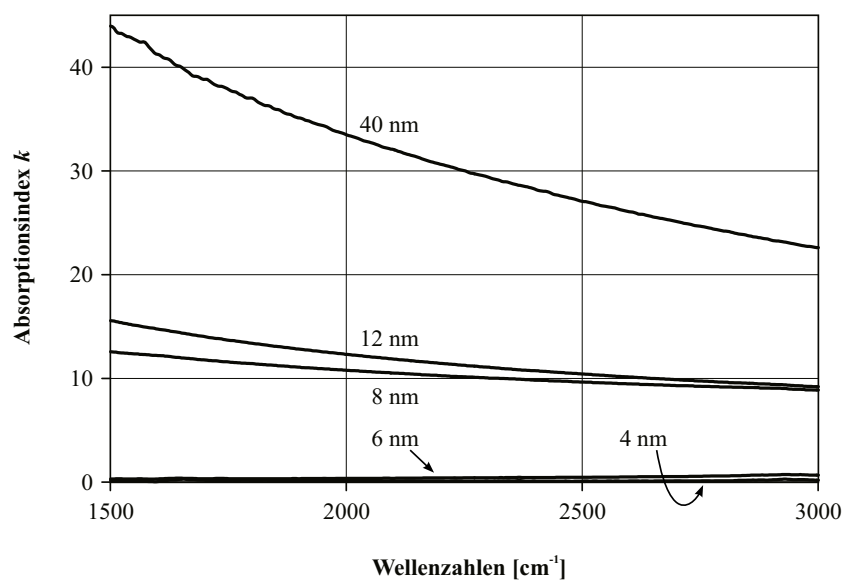


Abb. 2.23: Aus den Ellipsometriespektren berechnete k -Spektren für Schichten unterschiedlicher Schichtdicke

optischen Konstanten n und k auf:

$$\begin{aligned}\hat{\varepsilon} &= \varepsilon_r + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} i \\ \varepsilon' &= n^2 - k^2 = \varepsilon_r \\ \varepsilon'' &= 2nk = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}\end{aligned}\tag{2.33}$$

Mit den Größen der

$$\begin{aligned}\text{Winkelgeschwindigkeit} \quad \omega &= 2\pi f = \frac{2\pi c_0}{\lambda}, \\ \text{elektrischen Feldkonstante} \quad \varepsilon_0 &= 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ As (Vm)}^{-1}, \\ \text{Vakuumlichtgeschwindigkeit} \quad c_0 &= 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1},\end{aligned}\tag{2.34}$$

sowie der Wellenlänge λ bzw. der Frequenz f läßt sich nach Gleichung 2.33 aus einer gemessenen Leitfähigkeit σ die dielektrische Funktion ε'' bzw. umgekehrt aus den optischen Konstanten n und k die Leitfähigkeit σ errechnen.

Gemessen wird üblicherweise der elektrische Widerstand R als Kehrwert der Leitfähigkeit.

$$R = \frac{\varrho \cdot l}{d \cdot b}\tag{2.35}$$

Der spezifische Widerstand ϱ ist eine Materialkonstante und beträgt für Gold $\varrho = 0,0235 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ m}$ [154]. Die Abmessungen des gemessenen Körpers werden gegeben durch die Länge l , die Breite b und die (Schicht-) Dicke d . Wird $l = b$ gewählt, also ein Körper mit einer quadratischen Grundfläche gemessen (oder berechnet), erhält man den sog. Schichtwiderstand R_{\square} , der bei gleichen Materialien nur noch von der Schichtdicke und nicht mehr von den lateralen Abmessungen abhängt und somit besser vergleichbar ist. Das Quadrat \square symbolisiert den Bezug auf eine quadratische Grundfläche.

2.3.5.2 Meßmethoden und Durchführung

Die Messungen der Schichtwiderstände R_{\square} der verschiedenen Bedampfungsschichten wurden in der Hauptsache mittels der Wirbelstrommethode durchgeführt. Es wurden aber auch andere Verfahren getestet, zum einen, um die Ergebnisse aus der Wirbelstrommethode zu bestätigen, zum anderen, weil insbesondere der Meßbereich des verwendeten Gerätes beim Messen der Filme mit $d \leq 8 \text{ nm}$ überschritten wurde.

Die Schichtwiderstände der Filme wurden mit dem Gerät „MGage 300 Metallization Monitor“ der Firma „KLA Tencor“ gemessen. [154] Das Meßverfahren arbeitet über die Induktion von Wirbelströmen in der Probe. Dazu wird über einen Schwingkreis in einer Spule ein magnetisches Wechselfeld erzeugt. Dieses Magnetfeld wiederum induziert in einem Leiter, den es

durchsetzt, einen Strom, dessen elektrische Feldlinien senkrecht auf denen des Magnetfeldes liegen. Aufgrund des durch das EM-Feld in dem Leiter erzeugten Wirbelstroms kommt es in dem Schwingkreis zu einem Energieverlust. Dieser Energieverlust wird durch eine Regelung wieder ausgeglichen und dadurch der Schwingkreis mit der vorgegebenen Frequenz in Schwingung gehalten. Die zum Erhalt der Schwingung notwendigerweise zugeführte Energie wird gemessen und daraus der Widerstand der Probe abgeleitet. Zur verwendeten Meßfrequenz wurde von der Herstellerfirma keine Angaben gemacht. Es wird vermutet, daß sich die Meßfrequenz im kHz-Bereich befindet. Zur Durchführung der Messungen wurden die Proben in den Meßkopf mittels eines motorisch gesteuerten Schlittens eingeführt.

Um auch Messungen an den Filmen bis $d < 8 \text{ nm}$ durchführen zu können, wurden verschiedene Verfahren getestet, die jedoch nicht zu reproduzierbaren Meßwerten führten. Es wurden Impedanzmessungen mit Zwei- bzw. Vier-Meßspitzen-Anordnungen mit verschiedenen Meßfrequenzen bis in den MHz-Bereich getestet. Es wurden zur Vermeidung von Kontaktierungsschwierigkeiten Proben mit speziellen Kontaktstreifen aus Chrom bzw. Silber präpariert. Diese Proben wurden wiederum auf zwei verschiedene Weise hergestellt, indem einmal der Kontaktstreifen über den bereits existierenden Inselfilm gedampft worden ist, und zum anderen erst der Kontaktstreifen und anschließend der Inselfilm präpariert worden ist. In allen Fällen waren die Messungen in keiner Weise reproduzierbar.

Die Meßfrequenzen der einzelnen Methoden sind verschieden. Die Filme mit Schichtdicken über 8 nm wurden an vier Beispielen mit einer Zwei-Spitzen-Methode bei einer Meßfrequenz von 650 kHz gemessen. Die Frequenz für die Wirbelstrommethode lag – wie beschrieben – vermutlich ebenfalls im kHz-Bereich. Für die aus den ellipsometrisch bestimmten optischen Konstanten berechneten Widerstandswerte beträgt die Frequenz der IR-Strahlung 72 THz bei der betrachteten Wellenzahl von 2400 cm^{-1} .

2.3.5.3 Ergebnisse der Widerstandsmessungen

Mit der Wirbelstrommethode konnten problemlos alle Proben mit einer Schichtdicke von 12 nm und mehr gemessen werden. Filme mit Schichtdicken unter 8 nm waren aufgrund des Meßbereichs des Gerätes ($R_{\square} \leq 2 \text{ k}\Omega$) nicht mehr meßbar. Von drei 10 nm -Filmen waren nur zwei und von drei 8 nm -Filmen nur einer meßbar. Üblicherweise wurden fünf bis sechs Messungen pro Probe durchgeführt. Im Falle einer stärkeren Streuung der Meßwerte wurden bis zu zwölf Meßwerte aufgezeichnet und gemittelt.

Die Mittelwerte der Wirbelstrommeßwerte ($R_{\square, \text{Wirbelstrom}}$) sind in Abbildung 2.24 gegen die Schichtdicke d aufgetragen. Zum Vergleich sind die nach

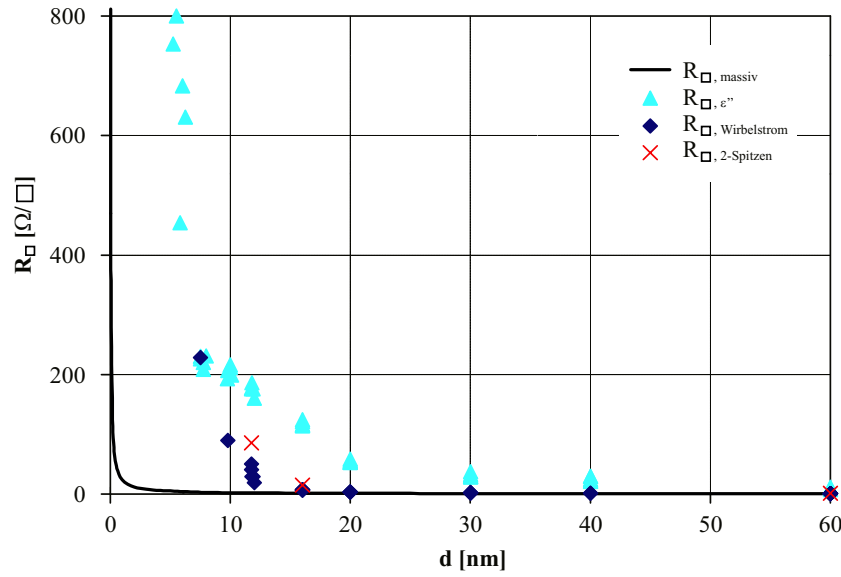


Abb. 2.24: $R_{\square, \text{Wirbelstrom}}$, $R_{\square, 2\text{-Spitzen}}$, $R_{\square, \varepsilon''}$ und $R_{\square, \text{massiv}}$ gegen d . Es existiert ein weiterer Meßwert bei $d = 10 \text{ nm}$ und $R_{\square, 2\text{-Spitzen}} > 20 \text{ M}\Omega$, der nicht eingezeichnet werden kann. Die R_{\square} -Achse wird nur bis $R_{\square} = 800 \Omega/\square$ gezeigt, da sonst die Werte im unteren Bereich nicht mehr aufgelöst werden. Für $d < 16 \text{ nm} \Rightarrow d = d_E$, für $d \geq 16 \text{ nm} \Rightarrow$ massenäquivalente Schichtdicke.

Gleichung 2.35 auf Seite 49 unter der Annahme, daß es sich bei den Filmen um optimal glatte und kompakte Schichten im Sinne von Massivmetall handelt, berechneten Schichtwiderstände für die verschiedenen Schichtdicken in dem Diagramm zu sehen ($R_{\square, \text{massiv}}$). Des weiteren sind die Werte der Zwei-Spitzen-Messungen an Schichten mit $d > 8 \text{ nm}$ in Schichtwiderstände umgerechnet ($R_{\square, 2\text{-Spitzen}}$) in der Abbildung 2.24 gemeinsam mit den aus den optischen Konstanten über die dielektrische Funktion ε'' berechneten Werten ($R_{\square, \varepsilon''}$) eingezeichnet. Zu den drei eingezeichneten Werten der 2-Spitzen-Messungen existiert ein weiterer Wert für einen 10 nm -Film, der außerhalb des Meßbereichs der Apparatur bei mehr als $20 \text{ M}\Omega$ lag.

Der elektrische Widerstand läßt sich auch als elektrische Leitfähigkeit ausdrücken und ist eine der wichtigsten metallischen Eigenschaften. Um die Schichtdicke zu ermitteln, ab der eine Schicht metallisch leitfähig wird, wurden aus den gemessenen bzw. errechneten Widerständen die elektrischen Leitfähigkeiten berechnet und im Diagramm 2.25 gegen die jeweiligen Schichtdicken aufgetragen. Für die aus den optischen Konstanten berechneten Werte wurden diejenigen Proben berücksichtigt, deren Schichtdicken im Bereich der Proben lagen, deren Schichtwiderstände durch die beiden verwendeten Verfahren bestimmt werden konnten (8 bis 60 nm). Zum Vergleich ist die berechnete Leitfähigkeit massiver Goldschichten eingezeichnet, die für abnehmende Schichtdicken linear gegen null geht. Durch die experimentellen Ergebnisse wurden jeweils Regressionsgeraden gelegt, deren Korrelationsko-

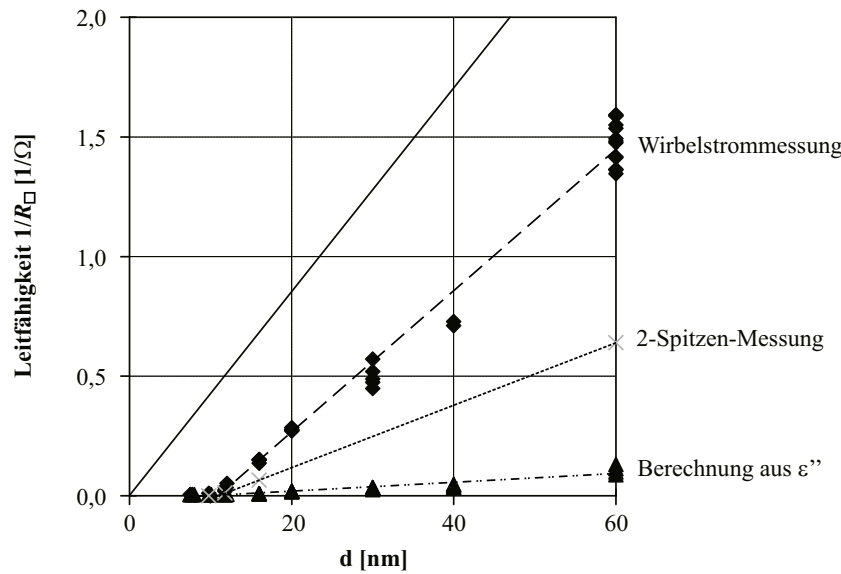
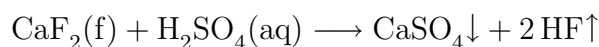


Abb. 2.25: Berechnete Leitfähigkeiten σ_{\square} gegen d . Durchgezogene Linie: theoretische Leitfähigkeit von massiven Goldschichten; \blacklozenge : aus $R_{\square, \text{Wirbelstrom}}$ berechnete Leitfähigkeit; \times : $R_{\square, 2\text{-Spitzen}}$ berechnete Leitfähigkeit; Dreiecke: aus ε'' berechnete Leitfähigkeit; für $d < 16 \text{ nm}$ \Rightarrow ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke d_E , für $d \geq 16 \text{ nm}$ \Rightarrow massenäquivalente Schichtdicke.

effizienten $R_{\text{Wirbelstrom}}^2 = 0,99$, $R_{2\text{-Spitzen}}^2 \approx 1$ ($= 0,9996$) (vier Werte) bzw. $R_{\varepsilon''}^2 = 0,89$ betrugen. Die Regressionsgeraden schneiden die d -Achse bei ca. $d = 11 \text{ nm}$. Erst bei Schichtdicken $d \gtrsim 11 \text{ nm}$ ist eine makroskopische elektrische Leitfähigkeit feststellbar.

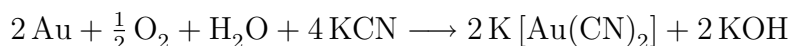
2.3.6 Reinigungsmethoden

Um die Substrate, insbesondere die CaF_2 -Kristalle, wiederholt bedampfen zu können, müssen nach Beendigung sämtlicher Messungen die Gold- bzw. Silberschichten von den Oberflächen entfernt werden. Eine Behandlung mit anorganischen Säuren oder Säuregemischen wie z.B. Königswasser, Chromschwefelsäure oder „Piranha-Lösung“ – ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und 30 %igem Wasserstoffperoxid –, scheidet aus, da sie die Kristalle zerstören würde. Glas und Silicium sind zwar diesbezüglich unempfindlich, werden aufgrund der geringen Anschaffungskosten allerdings auch nicht wieder verwertet.



Zur Entfernung von Gold und Silber von den Kristalloberflächen werden darum die schonenderen Komplexierungsverfahren verwendet. Dabei wird metallisches Gold üblicherweise in einer wässrigen Natriumcyanid- (NaCN)

oder Kaliumcyanid- (KCN) Lösung durch Luftsauerstoff zu Au^{I} oxidiert. Bei dieser Reaktion entstehen wasserlösliche Natriumdicyanoaurat- bzw. Kaliumdicyanoaurat-Komplexe ($\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$).



Einfacher ist die Reaktionsführung unter Verwendung von Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), Thioharnstoff (H_2NCSNH_2) und Kaliumhexacyanoferrat-(III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), da in diesem Fall keine Luft durch die Lösung gesaugt werden muß. Das Thiosulfat-Anion dient als Sauerstoffspender.

Es werden im gleichen Volumenverhältnis je 15 %ige, wäßrige Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2NCSNH_2 und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ frisch angesetzt und vereinigt. Die zu reinigenden Substrate werden in diese Lösung getaucht. Einige Nanometer dünne Gold- oder Silberschichten werden innerhalb weniger Sekunden komplexiert.

2.3.7 Organische Beschichtungen mit Langmuir-Blodgett-Filmen

2.3.7.1 Grundlagen der LB-Technik

Mit der Langmuir-Blodgett (LB)-Technik lassen sich Substanzen mit bestimmten Eigenschaften in Form geordneter Monolagen auf unterschiedliche Substrate* aufbringen. Da diese Technik sowie die LB-Filme gut bekannt und erforscht sind, eignen sich die übertragenen Filme als Modellschichten u.a. für die SEIRA-Experimente.

Die zur Herstellung von Langmuir-Blodgett-Filmen verwendete Anlage besteht aus mehreren Teilen. Der temperierte Teflontrog nimmt die sog. Subphase auf, die üblicherweise aus einer wäßrigen Phase besteht und auf der sich der Langmuir-Blodgett-Film nach dem Ausbringen einer geeigneten Substanz ausbildet. Die Oberflächenspannung der Subphase bzw. des Filmes wird mit einer Wilhelmy-Waage gemessen. Mit Hilfe einer Tauchapparatur kann ein Substrat, auf das ein Langmuir-Blodgett-Film übertragen werden soll, in die Subphase eingetaucht werden. Diese Bewegung kann mit zwei, den zu übertragenden Film auf der Wasseroberfläche begrenzenden Barrieren koordiniert werden, so daß durch das Zusammenschieben der Barrieren bei gleichzeitigem Herausziehen des Substrates aus der Subphase (oder Eintauchen) ein Film übertragen wird.

*In dem Kapitel 2.3.7 ändern sich die Begriffe von „Substrat“ und „Probe“ entsprechend der in den Vorbemerkungen auf Seite III dargestellten Weise.

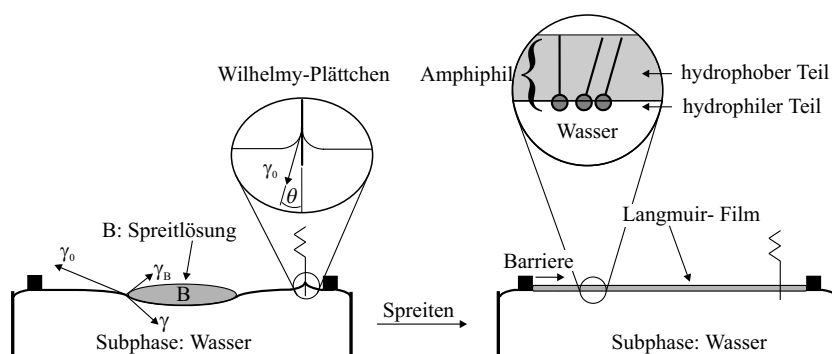


Abb. 2.26: Schematische Darstellung des Spreitprozesses in einem Langmuir-Blodgett-Trog. Das Wilhelmy-Plättchen dient zur Messung des Oberflächendruckes unter Zuhilfenahme des statischen Kontaktwinkels θ .

Die als LB-Film auf das Substrat zu übertragenden Substanzen müssen amphiphile Eigenschaften besitzen, um an der Luft-Wasser-Grenzfläche einen stabilen Film ausbilden zu können. In einem mit Wasser nicht mischbaren, schnell verdampfenden Lösungsmittel (z.B. Trichlormethan) werden die Substanzen, z.B. Fettsäuren wie Arachinsäure (Eicosansäure), bei geöffneten Barrieren tropfenweise vorsichtig mit einer Mikroliterspritze auf die Wasseroberfläche eines mit einer Subphase (z.B. Reinstwasser) gefüllten Langmuir-Troges abgelegt. Das Spreiten der Arachinsäure auf der Subphase, d.h. die Ausbildung eines monomolekularen Filmes, in der die einzelnen Moleküle die größtmögliche Fläche einnehmen, erfolgt dann, wenn die Summe der Grenzflächenspannungen γ_B und γ kleiner ist als die Oberflächenspannung γ_0 der Subphase (Reinstwasser: $\gamma_0 = 72,8 \text{ mN m}^{-1}$) (siehe Abbildung 2.26). Während das Lösungsmittel verdampft, orientieren sich die Arachinsäuremoleküle mit den hydrophilen Säuregruppen (Kopfgruppen) zum Wasser, während sich die hydrophoben Kohlenwasserstoffgerüste vom Wasser weg ausrichten und so ein Lösen der Moleküle im Wasser verhindern. Auf der Wasseroberfläche ist ein monomolekularer Film (Langmuir-Film) von Arachinsäuremolekülen entstanden. In diesem Zustand bildet sich eine Domänenstruktur aus, die z.B. in Abbildung 2.27 an den unterschiedlichen Schattierungen sichtbar ist. Die Lage der Moleküle im Film lässt sich mit Bezug auf ein Koordinatensystem durch zwei Neigungswinkel definieren. Das Bezugssystem wird bestimmt durch den Film (x,y -Ebene) und die Einfallsebene (x,z -Ebene) der für die Brewsterwinkelmikroskopie benötigten Laserstrahlung. Die terminale CH_3 -Gruppe beschreibt durch die Variation dieser beiden Neigungswinkel eine Kugeloberfläche, in deren Mittelpunkt die Carboxyl-Kopfgruppe der Fettsäure liegt. Der polare Neigungswinkel (Tilt-Winkel) gibt dabei die Kippung der C-Kette aus der Senkrechten (z -Achse) an, während der azimutale Neigungswinkel die Richtung in bezug auf die x,y -Ebene des Filmes beschreibt. Der Tilt-Winkel der Moleküle ist im gesamten Film im Mittel als konstant anzusehen, wenn sämtliche Moleküle in



Abb. 2.27: Aufnahme eines Uranylarachidat-LB-Filmes im Gleichgewichtszustand bei $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ und $\text{pH} = 5,1$ mit dem Brewsterwinkelmikroskop. An der unterschiedlichen Färbung der einzelnen Domänen ist die polykristalline Struktur des Filmes zu erkennen.

dem Film die gleiche Fläche einnehmen (siehe auf der nächsten Seite). Die Brewsterwinkelmikroskopie macht sich das Prinzip zunutze, daß parallel zur Einfallsebene polarisierte Strahlung ein Reflexionsminimum erleidet, das sich gemäß Gleichung 2.11 auf Seite 30 aus den Brechungsindizes des Vormediums (Luft) und des Substrates (hier: die wäßrige Subphase) bei einem bestimmten Einfallswinkel (hier: 53°) errechnet. Befindet sich auf der Subphase ein Film, dessen Brechungsindex sich von der der Subphase unterscheidet, wird wieder Strahlung reflektiert. Die Moleküle besitzen entlang der aliphatischen Kette bzw. senkrecht zu ihr unterschiedliche Brechungsindizes, so daß die räumliche Ausrichtung der Ketten zur einfallenden Strahlung zu einer Veränderung im Reflexionsgrad führt. Diese Unterschiede sind in Brewsterwinkelmikroskop-aufnahmen als Helligkeitsunterschiede sichtbar. [73, 123]

Die Barrieren können den Langmuir-Film komprimieren und durch die Erhöhung des Druckes Phasenumwandlungen im Film induzieren, die analog zu den bekannten Aggregatzuständen gasförmig, flüssig und fest betrachtet werden und dementsprechend als „gasanalog“, „flüssiganalog“ und „festanalog“ bezeichnet werden. Im gasanalogen Zustand (siehe Abbildung 2.28) sind die Moleküle so weit voneinander entfernt, daß sie auf der Wasseroberfläche liegend quasi frei beweglich sind, ohne weitere Moleküle zu beeinflussen oder von diesen beeinflußt zu werden. Durch die erfolgende Kompression bilden die Moleküle zunächst die flüssiganaloge Phase, in der sie sich aufgrund des geringeren Platzangebotes aufgerichtet haben. Sie besitzen aber noch genügend Raum, um sich unter Beibehaltung des polaren Neigungswinkels um die auf der Wasseroberfläche senkrecht stehende z-Achse in einer kreiselähnlichen Bewegung drehen zu können. Wird der Film darüber hinaus verdichtet, richten sich schließlich die aliphatischen Ketten nahezu vollständig senkrecht auf und erreichen in einer dichten Packung einen festanalogen Zustand. Es können mehrere festanaloge Phasen erzeugt werden, die in der zweidimensionalen Ebene in Analogie zu den verschiedenen, räumlichen Kristallstrukturen

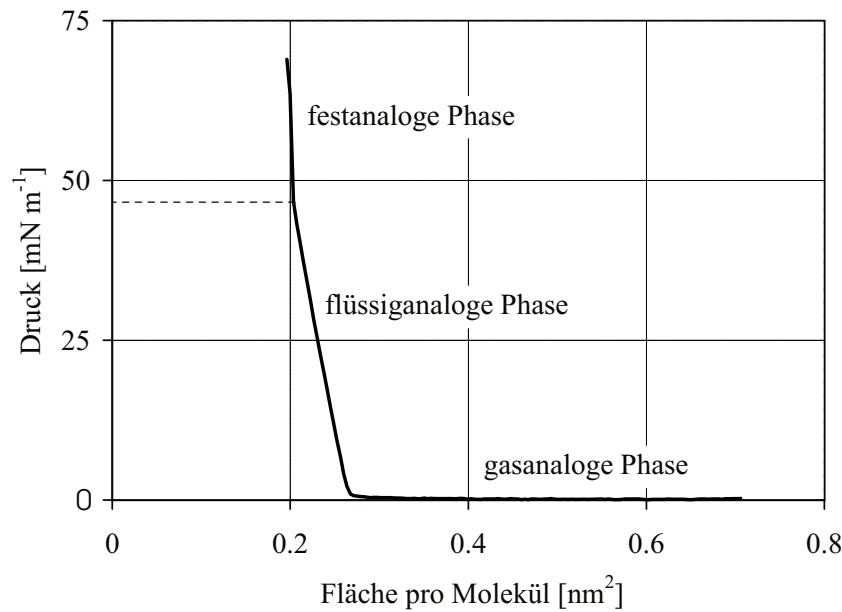


Abb. 2.28: π -A-Isotherme eines Uranylarachidat-Langmuir-Blodgett-Filmes bei $T = 20^\circ\text{C}$. Arachinsäure wurde auf einer Subphase aus $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Uranylacetat-Lösung gespreitet. Der pH-Wert ist über ein Essigsäure-Acetat-Gleichgewicht bei $\text{pH} = 4,8$ abgepuffert. Die Kompressionsgeschwindigkeit betrug $30 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$.

zu betrachten sind. Die erzeugten festanalogen Phasen besitzen keineswegs Einkristallstrukturen. Vielmehr sind sie mit polykristallinen Festkörpern vergleichbar, da sie aus einer Vielzahl von Domänen mit unterschiedlichen Ausrichtungen bestehen. Da die Moleküle im komprimierten Zustand aufrecht stehen und alle nahezu gleich bestrahlt werden, sind regionale Unterschiede im Brechungsindex nicht feststellbar, so daß im Brewsterwinkelmikroskop trotz Vorhandenseins keine Domänen sichtbar sind. Bei weiterer Kompression ändern sich kurz unterhalb des Kollapsdruckes, an dem der Film dem durch die Barrieren aufgebauten Druck nicht mehr standhält (siehe auf der nächsten Seite), die Brechungsindizes erneut, so daß hier abermals im Brewsterwinkelbild Domänen sichtbar werden. [73, 123] S. Katholy hat in seinen Arbeiten erstmals die Brewsterwinkelmikroskopie für umfangreiche und systematische Strukturaufklärungen an Arachinsäure-LB-Filmen mit verschiedenen Gegenionen in der Subphase in einem großen pH-Bereich eingesetzt. [73, 74, 117]

Die Phasenumwandlungen lassen sich anhand der π -A-Isotherme, der Messung des Oberflächendruckes π in Abhängigkeit der Fläche A des Langmuir-Filmes bei konstanter Temperatur, erkennen. Dabei wird zweckmäßigerweise die Gesamtfläche auf die Fläche pro Molekül in nm^2 umgerechnet. Wird zusätzlich zum Druck auch die Temperatur variiert, findet man möglicherweise komplizierte Phasendiagramme. Der Oberflächendruck $\pi = \gamma_0 - \gamma$ wird nach der Wilhelmy-Methode über die Kräfte bestimmt,

die auf ein ideal benetzbares Plättchen aus z.B. hydrophiliertem Platin wirken. Zunächst wird das Plättchen in die reine Subphase zur Bestimmung von F_0 getaucht. Anschließend wird es in die mit dem Langmuir-Film bedeckte Flüssigkeit zur Bestimmung von F eintaucht. Aus der Kraftdifferenz $\Delta F = F - F_0$ und den Abmessungen des Wilhelmy-Plättchens (b : Breite, d : Dicke) läßt sich unter der Annahme idealer Benetzbarkeit (statischer Kontaktwinkel $\theta \rightarrow 0^\circ$, siehe auch die Abbildungen 2.26 auf Seite 54 sowie 3.3 auf Seite 125) und konstanter Eintauchtiefe des Wilhelmy-Plättchens der Oberflächendruck nach der Gleichung 2.36 mit der Dimension Kraft/Länge berechnen. [73, 123]

$$\pi = \frac{\Delta F}{2(b + d)} \quad (2.36)$$

Aus der Messung einer π - A -Isotherme (siehe Abbildung 2.28) wird der günstigste Oberflächendruck für die Übertragung des Films, der Transferdruck π_{Tr} , ermittelt. Dabei wird die Kompression des Films bei Substanzen, deren Verhalten weitgehend unbekannt ist, bis über den Kollapsdruck π_C hinaus durchgeführt, an dem der monomolekulare Film dem Druck nicht mehr standhält und sich unter starker Druckabnahme teilweise übereinanderschiebt. Bei hinreichend bekannten Substanzen wie der Arachinsäure wird die Kompression normalerweise vor Erreichen des Kollapses abgebrochen. Die Reste des Films werden anschließend entfernt, bevor erneut Lösung bei wieder geöffneten Barrieren auf der Subphase gespreitet werden und sich ein neuer Langmuir-Film ausbilden kann. Dieser Film wird bis zum vorher ermittelten Transferdruck π_{Tr} komprimiert. Dabei wird die Bewegung der Barrieren über den mittels des Wilhelmy-Plättchens gemessenen Oberflächendruck gesteuert.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde als Subphase eine $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Uranylacetatlösung verwendet. Durch leichtes Ansäuern wurde der Essigsäure-Acetat-Puffer aktiviert und die Subphase auf einen $\text{pH} = 4,8$ eingestellt. Wird Arachinsäure auf der Subphase gespreitet, dissoziiert die Carboxylgruppe und bildet mit dem Uranylgegenion (UO_2^{2+}) das Salz Uranylarachidat. Während bei niedrigeren pH -Werten noch eine Mischung aus Uranylarachidat und Arachinsäure in dem gespreiteten Film zu finden ist, ist bei $\text{pH} \approx 4,8$ die Konversion von der Säure zum Salz abgeschlossen. Der Vorteil des Uranylarachidat-Filmes gegenüber der reinen Arachinsäure liegt in der unterschiedlichen Stabilität der Filme. Die reine Arachinsäure neigt bei Raumtemperatur zur Rekristallisation. Dadurch werden die Eigenschaften verändert, und die Reproduzierbarkeit der Messungen der Filme kann nach einigen Tagen nicht mehr gegeben sein. Die Uranylarachidat-Filme weisen eine erheblich höhere Stabilität auf. Sie kristallisieren nicht um und sind auch nach längerer Zeit noch reproduzierbar meßbar. [116] Als Gründe

dafür sind zum einen die durch das Uranylgegenion verursachten größeren Abstände der Carboxylatgruppen zueinander zu nennen. Des weiteren stehen die Alkylketten nicht vollständig senkrecht zur Oberfläche, sondern sind vielmehr etwas geneigt. Der wesentliche Punkt für die höhere Langzeitstabilität ist jedoch die aufgehobene all-trans-Konformation der Alkylketten. Diese Konformation besitzt durch die dichte Packung eine starke Neigung zur Kristallisation. Mit der Zunahme der gauche-Defekte in dieser Struktur nimmt – durch die Störung der Packungsordnung bedingt – auch die Kristallisationsneigung ab. Die Dicke der Uranylarachidat-LB-Filme beträgt nach Röntgenuntersuchungen ca. 2,4 nm für eine Monolage bzw. 4,8 nm für eine Doppellage. [116]

Soll die Übertragung des Films mit der hydrophilen Kopfgruppe der Fettsäure zum Substrat erfolgen, wie im Falle des Transfers der Arachinsäure auf die Inseln, wird das Substrat vor dem Spreitprozeß in die Subphase eingetaucht. Zur Übertragung des Filmes wird das Substrat langsam aus der Subphase herausgezogen. Dabei komprimieren die beweglichen Barrieren kontinuierlich den Film gemäß der übertragenen Fläche, um den Transferdruck π_{Tr} konstant zu halten. Das Transferverhältnis $Tr = A_{\text{Langmuir-Film}}/A_{\text{Substratoberfläche}}$ beträgt im Idealfall 1. Im Realfall werden aber abweichende Transferverhältnisse beobachtet, da die Übertragung von den Eigenschaften des Substrates und der Subphase, vom Transferdruck und der Tauchgeschwindigkeit abhängt.

2.3.7.2 Durchführung der LB-Beschichtung, Messung und Auswertung

Es wurde eine $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Uranylacetat-Lösung hergestellt, die durch Zugabe weniger Tropfen Salzsäure angesäuert wurde. Dadurch wurde der Essigsäure-Acetat-Puffer aktiviert und der pH-Wert auf $\text{pH} = 4,8$ eingestellt. Die Lösung konnte über Nacht ausgasen, bevor sie als Subphase in den Trog der Langmuir-Filmwaage gefüllt wurde. Es wurde ein Volumen von $V = 90 \mu\text{L}$ einer Lösung von $0,866 \text{ mg mL}^{-1}$ Arachinsäure in Trichlormethan vorsichtig tropfenweise auf der Subphasenoberfläche verteilt. Nach wenigen Minuten, in denen das Trichlormethan verdampfte und die Fettsäure auf der Oberfläche spreitete, wurde bei $T_{\text{Subphase}} = 20^\circ\text{C}$ eine π -A-Isotherme zur Charakterisierung des Systems und der Festlegung des Transferdrucks aufgenommen (siehe Abbildung 2.28 auf Seite 56). Die Kompression des Filmes geschah symmetrisch durch die beiden Barrieren mit einer Geschwindigkeit von $30 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Die Lage der Phasenumwandlungspunkte zwischen der gas- und flüssiganalogen bzw. der flüssig- und festanalogen Phase sind deutlich zu erkennen. Die flüssiganaloge Phase wird bei einem Druck von ca.

$\pi = 46,5 \text{ mN m}^{-1}$ in die festanaloge Phase umgewandelt. Daher wird als Transferdruck ein Druck von $\pi_{\text{Tr}}^{\text{Uranylarachidat}} = 50 \text{ mN m}^{-1}$ gewählt.

Nach Beendigung der Filmcharakterisierung wird der restliche Film von der Oberfläche entfernt, die Subphase wieder aufgefüllt und erneut Arachinsäure gespreitet. Während der Filmübertragung werden die Substrate durch die Tauchapparatur mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10 mm min^{-1} aus der Subphase herausgezogen. Simultan schieben die beiden Barrieren den Uranylarachidat-Film zusammen unter Konstanthaltung des mittels des Wilhelmy-Plättchens gemessenen Oberflächendrucks π_{Tr} . Die LB-Filme wurden im folgenden jeweils auf zwei Substrate gleichzeitig übertragen, die jeweils mit den Rückseiten gegeneinander gepreßt in der Halterung der Tauchapparatur befestigt waren. Dadurch wurde bewirkt, daß jedes Substrat nur von einer Seite beschichtet wurde und bei IR-Messungen somit keine Beiträge organischer Substanzen von der Probenrückseite zu beobachten sein würden (z.B. bei Transmissionsmessungen). Zum zweiten wurden bei diesen Vorgängen jeweils ein Inselfilmsubstrat und ein unbedampftes Substrat gleichzeitig beschichtet, so daß ein direkter Vergleich von Inselfilm und unbeschichtetem Substrat möglich ist. Übertragen wurde in diesen Experimenten jeweils eine Monolage. In weiteren Experimenten wurden eine, drei, fünf, sieben, neun, elf und dreizehn Monolagen auf blanken Glassubstraten präpariert, wobei die erste Monolage hydrophil und die jeweils folgenden Monolagen abwechselnd beim Eintauchen des Substrates hydrophob und beim Herausziehen hydrophil übertragen worden sind. Über die gemessenen IR-Spektren wurden die in Abbildung 2.32 auf Seite 63 abgebildeten Kalibrationsgeraden erstellt, die eine zweite Vergleichsmöglichkeit für die Verstärkungsberechnungen darstellen. Neben Uranylarachidat wurden drei Inselfilme mit freier Stearinsäure (Octadecansäure) beschichtet. Diese LB-Filme wurden an der Universität Münster ohne Gegenionen sowohl auf Inselfilmen als auch auf unbedampften Substraten gleichzeitig aufgezogen. Die Lage der Phasenumwandlungspunkte sind bei den freien Fettsäuren im Vergleich zu deren Schwermetallsalzen zu niedrigeren Drücken hin verschoben, so daß für diese Experimente ein Transferdruck von $\pi_{\text{Tr}}^{\text{Stearinsäure}} = 30 \text{ mN m}^{-1}$ gewählt wurde. Für die Berechnung der Verstärkung unter Berücksichtigung der gleichzeitig mit jedem Inselfilm beschichteten Vergleichssubstrate, ist die Unterscheidung zwischen Uranylarachidat und Stearinsäure unbedeutend, da bei der Auswertung jedes Probenpaar isoliert von den anderen betrachtet wird. Im weiteren werden die Verstärkungsfaktoren als Resultat der Inselfilmeigenschaften betrachtet. Bei der Berechnung der Verstärkung mittels Kalibrationsgeraden müssen eventuelle Unterschiede in der Anzahl der Moleküle, der Anzahl der CH_2 -Gruppen usw. durchaus diskutiert werden, da die Kalibrationsgeraden nur für Uranylarachidat existieren und die Verstärkung durch Vergleich der Absolutwerte aus den Spektren mit diesen Geraden ermittelt wird (siehe Kapitel 2.4.5).

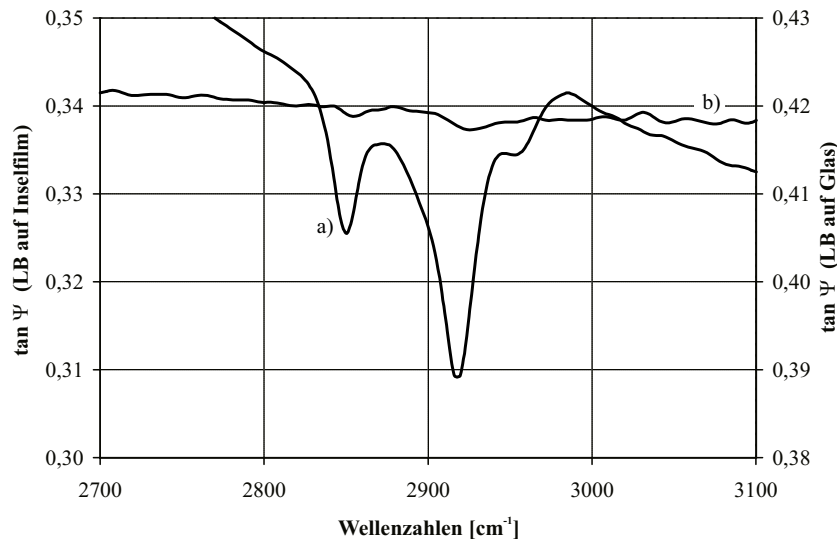


Abb. 2.29: $\tan \Psi$ -Spektren im Bereich der CH-Valenzschwingungen einer **Uranyl-arachidat**-LB-Monolage auf einem Goldinselfilm ($\hat{n} = 6,10 + 0,45i$, $d_E = 5,25$ nm bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$) auf Glas (a) und auf reinem Glas als Vergleichssubstrat (b). Primärachse: LB-Film auf Inselfilm (a); Sekundärachse: LB-Film auf Glas (b). Die Spreizung beider Achsen ist identisch.

Die Arachinsäure-Experimente wurden in dem klimatisierten Reinraum des physikalischen Instituts der Universität Potsdam durchgeführt. Um die Bewegung der Wasseroberfläche des LB-Troges infolge von Luftbewegung so weit wie möglich zu unterbinden, wurde die Langmuir-Filmwaage von einer Box aus PE-Folie umgeben, die kurz vor der Übertragung des Filmes geschlossen wurde. Die Stearinsäure-Experimente wurden in einem Labor des physikalischen Instituts der Universität Münster in einer klimatisierten Umgebung durchgeführt.

Die Proben wurden mit den in Kapitel 2.3.3.5 beschriebenen Verfahren IR-ellipsometrisch sowie in Transmission gemessen. Die Auswertung der Spektren geschah durch die Bestimmung der jeweiligen Amplituden in $\tan \Psi$, Δ und des Transmissionsgrades. Dazu wurden im Falle der Δ -Spektren die lokalen Maxima und Minima im Bereich der Schwingungsbande ermittelt und die Differenz gebildet. Im Fall der $\tan \Psi$ - und Transmissionsspektren wurde eine Basislinie als Extrapolation der Umgebung über die Absorptionsbande gelegt. Als Meßwerte wurden die lokalen Minima sowie die Punkte auf der Basislinie senkrecht oberhalb der lokalen Minima ermittelt. Die Amplitude wurde daraus als direkte Differenz bzw. als Differenz der logarithmierten Werte und damit als eine Extinktion berechnet.

2.3.7.3 Ergebnisse

Als Ergebnisse aus den IR-Messungen sind in den Abbildungen 2.29 und 2.30 exemplarisch die gemessenen $\tan \Psi$ -Spektren von Uranylarachidat als

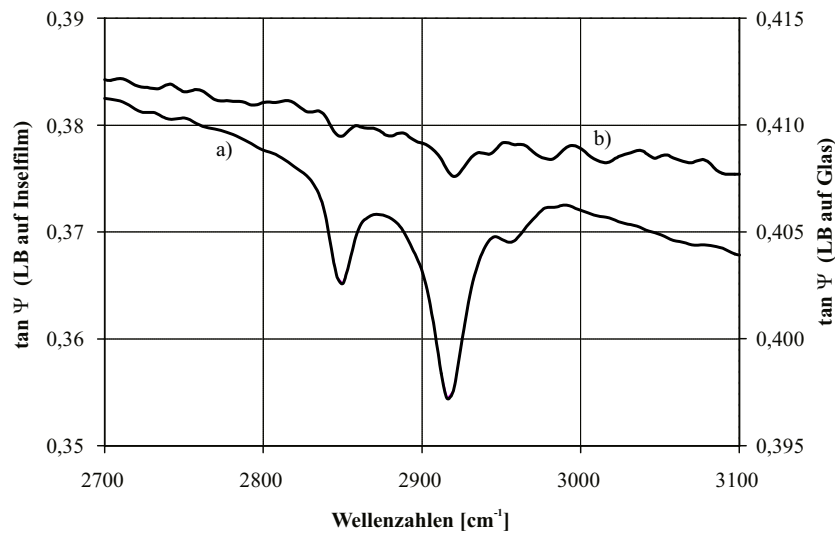


Abb. 2.30: $\tan \Psi$ -Spektren im Bereich der CH-Valenzschwingungen einer **Stearinsäure**-LB-Monolage auf einem Goldinselfilm ($\hat{n} = 5,20 + 0,35i$, $d_E = 5,75$ nm bei $\tilde{\nu} = 2400$ cm^{-1}) auf Glas (a) und auf reinem Glas als Vergleichssubstrat (b). Primärachse: LB-Film auf Inselfilm; Sekundärachse: LB-Film auf Glas. Die Spreizung der beiden Achsen unterscheidet sich um den Faktor zwei.

LB-Film auf einem Inselfilm bzw. dem Vergleichssubstrat ebenso wie von Stearinsäure im Bereich zwischen 2700 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} abgebildet. Die LB-Filme auf den Inselfilmen sind jeweils der Primärachse zugeordnet und die LB-Filme auf den Vergleichssubstraten jeweils der Sekundärachse. Es ist deutlich zu sehen, daß die Spektren der LB-Filme auf den Inselfilmen eine Verstärkung der Signale gegenüber den Filmen auf Glas zeigen. Üblicherweise wurde die Verstärkung durch direkten Vergleich zwischen LB-Film auf Inselfilm und LB-Film auf Vergleichssubstrat bestimmt, weil jedes Probenpaar gleichzeitig hergestellt worden ist und somit eine gute Vergleichbarkeit der LB-Filme gegeben ist. Für die Δ - und Transmissions-Spektren ergeben sich ähnliche Verhältnisse.

Für die Betrachtung der Verstärkungseffekte der Inselfilme wurden die Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} \approx 2848$ cm^{-1} und $\tilde{\nu} \approx 2918$ cm^{-1} ausgewertet. Dabei handelt es sich um die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppen. Diese Banden werden nicht durch benachbarte Schwingungen oder spektrale Strukturen des Glases oder des Inselfilmes gestört.

In der direkten Umgebung der CH_2 -Streckschwingungen in den Vergleichsproben zu den 6 nm-Inselfilmen wurden ebenso wie bei Substratblindproben die Rauschamplituden jeweils an sechs bis acht verschiedenen Wellenzahlen ermittelt. Die mittlere Rauschamplitude aus sämtlichen Proben betrug $3,51 \cdot 10^{-4}$ Einheiten in $\tan \Psi$ mit einer Standardabweichung von $\sigma = 1,24 \cdot 10^{-4}$. Daraus ergibt sich eine mittlere 3σ -Nachweisgrenze von

$7,04 \cdot 10^{-4}$. Das entspricht ca. dem Signal einer viertel LB-Monolage. Da sich die Rauschamplituden von Probe zu Probe ändern, variiert dementsprechend auch die Nachweisgrenze zwischen $6,69 \cdot 10^{-4}$ bis zu $9,94 \cdot 10^{-4}$. Die ausgemessenen Amplituden der Vergleichsproben liegen in allen Fällen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze.

In den Spektren der LB-Filme auf Inselfilmen ist auch die antisymmetrische Streckschwingung der CH_3 -Gruppe bei $\tilde{\nu} \approx 2950 \text{ cm}^{-1}$ sowie gelegentlich die symmetrische Streckschwingung der CH_3 -Gruppe bei $\tilde{\nu} \approx 2870 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Diese Schwingungen sind jedoch zum einen nicht in allen Spektren auswertbar. Zum anderen sind sie in den Vergleichsspektren nur selten zu beobachten, so daß sie in bezug auf die Bewertung der Verstärkungseffekte der Inselfilme nicht weiter verwendet werden.

Das durch den Inselfilm und das Glassubstrat bedingte spektrale Verhalten der Proben erschwert eine zuverlässige Auswertung der Schwingungen in anderen Spektralbereichen. Insbesondere die Auswertung der Signale der Vergleichsproben ist durch die fehlende Verstärkung beeinträchtigt bzw. unmöglich. In den Spektren der Abbildung 2.31 sind auf der abfallenden Flanke der Spektrenstruktur der Inselfilme (siehe Abbildungen 2.16 und 2.17 auf Seite 40) unterschiedlich ausgeprägte Schwingungsbanden zu erkennen. Die Bande bei 1466 cm^{-1} wird durch eine Kombination mehrerer Schwingungen verursacht. Dazu gehören die symmetrische CH_2 -Deformationsschwingung sowie die antisymmetrische CH_3 -Deformationsschwingung. Die zweite Bande bei 1534 cm^{-1} wird durch die antisymmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe verursacht. Des weiteren ist bei 1385 cm^{-1} eine Bande zu erkennen, die der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung zuzuordnen ist. Die schwächste Bande bei 1400 cm^{-1} wird von der symmetrischen COO^- -Deformationsschwingung verursacht. In Tabelle 2.2 sind alle sichtbaren Schwingungen noch einmal zusammengefaßt. Um eine zweite Berechnungsmöglichkeit für die Verstärkung zu besitzen, wurden aus den LB-Multischichten auf den Glassubstraten die Amplituden der CH_2 -Valenzschwingungen ermittelten und in Abbildung 2.32 gegen die Anzahl der Multischichten aufgetragen. Durch die Meßpunkte der beiden Schwingungen und den Ursprung des Koordinatensystems wurden Regressionsgeraden berechnet, deren Gleichungen für die Ermittlung der Verstärkung verwendet wurden. Die Korrelationskoeffizienten der Geraden liegen bei $R^2(2916 \text{ cm}^{-1}) = 0,98$ und $R^2(2850 \text{ cm}^{-1}) = 0,99$.

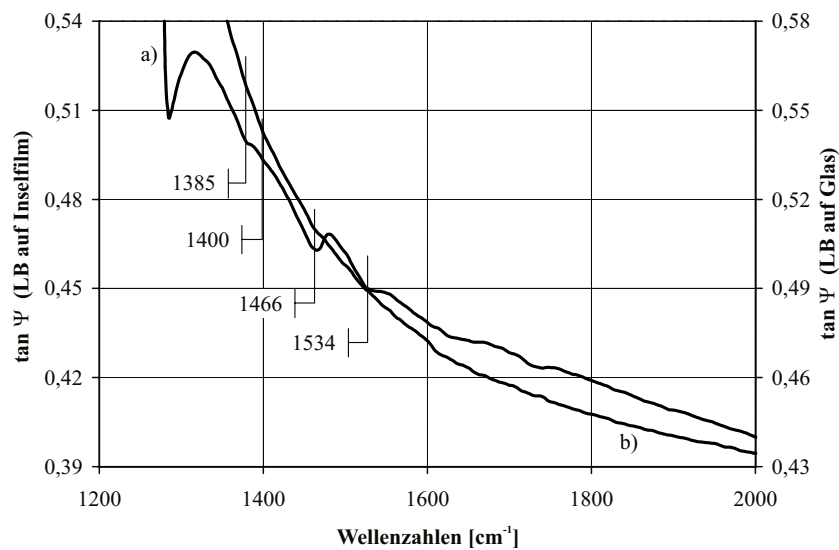


Abb. 2.31: $\tan \Psi$ -Spektren der Abbildung 2.29 im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} . Primärachse: LB-Film auf Inselfilm (a), Sekundärachse: LB-Film auf Vergleichssubstrat (b).

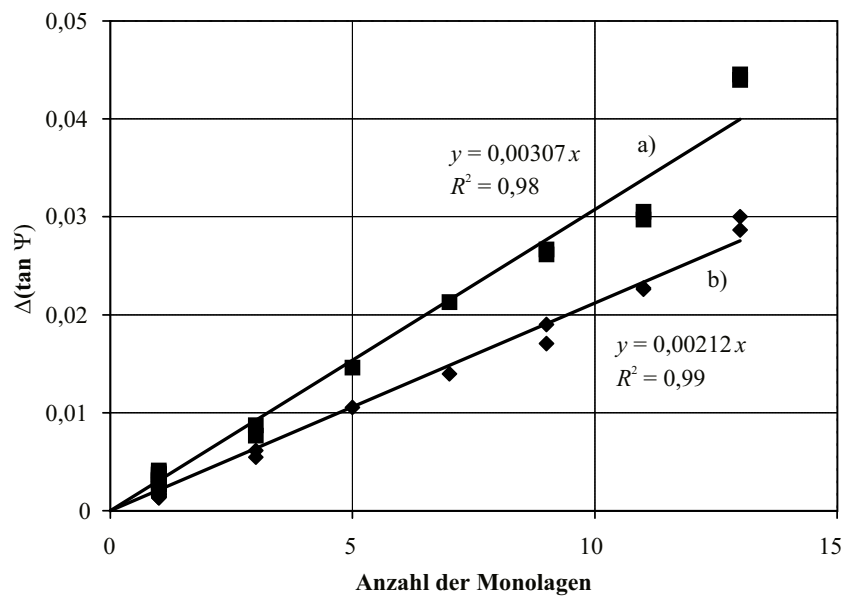


Abb. 2.32: $\tan \Psi$ -Amplituden der CH_2 -Valenzschwingungen bei LB-Multischichten auf Glassubstraten. (a) Amplituden der antisymmetrischen CH_2 -Streckschwingung, (b) Amplituden der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung.

Tab. 2.2: Zuordnung der in den $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren erkennbaren Schwingungen einer Uranylarachidat-LB-Monolage auf einem Goldinselfilm ($\hat{n} = 6,10 + 0,45i$, $d_E = 5,25 \text{ nm}$ bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$). [2, 48, 63, 124] Diese Banden sind durch mindestens fünf Datenpunkte definiert und sowohl im $\tan \Psi$ -Spektrum durch eine minimumähnliche Struktur als auch im Δ -Spektrum durch eine Dispersionsstelle gekennzeichnet, wobei die $-\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen nicht in jedem Spektrum deutlich hervortreten.

Bandenlage in cm^{-1}	Schwingungsform	funktionelle Gruppen
1385	δ_s	$-\text{CH}_3$
1400	ν_s	$-\text{COO}^-$
1466	δ_{as}	$-\text{CH}_3$
1466	δ_s	$=\text{CH}_2$
1534	ν_{as}	$-\text{COO}^-$
2848	ν_s	$=\text{CH}_2$
2870	ν_s	$-\text{CH}_3$
2918	ν_{as}	$=\text{CH}_2$
2950	ν_{as}	$-\text{CH}_3$

2.4 Diskussion

Es wurden hauptsächlich Goldbedampfungen verschiedener Schichtdicken auf Glassubstraten untersucht, die durch Experimente mit anderen Substratmaterialien wie z.B. CaF_2 ergänzt wurden. Die Diskussion beschränkt sich zunächst auf die mit Gold bedampften Glassubstrate. Die Ergebnisse aus den Experimenten mit CaF_2 werden in einem speziellen Kapitel in den Zusammenhang der Kapitel 2.4.1 bis 2.4.3 integriert. Im Anschluß werden in Kapitel 2.4.5 die Verstärkungsexperimente diskutiert.

2.4.1 Grundlegende Eigenschaften von Goldschichten verschiedener Dicken auf Glassubstraten – dielektrische und metallische Schichten

2.4.1.1 Ellipsometrische Parameter $\tan \Psi$ und Δ

Die primären Ergebnisse aus den ellipsometrischen Messungen sind die $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren, die Auskunft über die unterschiedliche Amplitudenabschwächung der Strahlungskomponenten senkrecht und parallel zur Einfallsebene durch die Reflexion an der Oberfläche bzw. deren Phasenverschiebung geben. Die Spektren lassen sich nach ihrem Erscheinungsbild in drei Gruppen einteilen, wobei sich direkt eine Abhängigkeit von der aufgedampften Schichtdicke ergibt.

Die erste Gruppe (4 und 6 nm) ähnelt in ihrem Verhalten in $\tan \Psi$ und Δ (vgl. Abbildungen 2.16 und 2.17 auf Seite 40) dem dielektrischen Substrat Glas. Die Filme sind für die IR-Strahlung transparent, denn sowohl die $\tan \Psi$ - als auch die Δ -Spektren zeichnen bis auf wenige Abweichungen den Verlauf der Substratspektren nach. Im Bereich kleiner Wellenzahlen (400 bis ca. 1200 cm^{-1}) ist die 4 nm-Probe von dem Glassubstrat kaum zu unterscheiden, da sich die Strukturen der Reststrahlenbande* des Glases stark durchprägen. Die Spektren der 6 nm-Probe weichen hier insbesondere in Δ etwas stärker ab (ca. $+15^\circ$ Differenz zum Glasspektrum zwischen 500 und 1000 cm^{-1}). Zwischen 1600 und 4000 cm^{-1} kommt es auch im $\tan \Psi$ zu einer

*Die Reststrahlenbande ist eine für viele Kristalle mit starken Absorptionsbanden, in deren Bereich der Brechungsindex Werte von $n < 1$ annehmen kann, typische Eigenschaft, die jedoch nur im infraroten Spektralbereich zu sehen ist. Durch die IR-Strahlung können Moleküle zu Resonanzschwingungen angeregt werden. Nur die in der Nähe der Resonanzschwingungen liegenden Frequenzbereiche werden besonders gut reflektiert. Rubens nutzte diese Tatsache aus, um durch mehrfache Reflexion an planparallelen Kristallflächen den eingestrahnten Spektralbereich auf die Bereiche der Reststrahlenbande einzuschränken. [100, 158]

Abweichung um ca. $-0,2$ vom Glasspektrum. Die Δ -Werte liegen in diesem Bereich für beide Proben über dem Substrat (6 nm-Probe: ca. $+40^\circ$; 4 nm-Probe: ca. $+5^\circ$ bis $+10^\circ$). In der Nähe von 1250 cm^{-1} ist eine besonders auffällige Veränderung in den Spektren zu erkennen, die direkt durch die Kombination der optischen Konstanten von Film und Substrat entsteht. Für die Interpretation dieser Spektrenstruktur sind spezielle Informationen bezüglich der aufgedampften Filme erforderlich, so daß auf Kapitel 2.4.3 ab Seite 85 verwiesen wird.

Die Spektren der Proben ab einer Schichtdicke von 16 nm in den Abbildungen 2.20 und 2.21 auf Seite 42 sind vor allem dadurch gekennzeichnet, daß sie den Spektren massiver Metallproben ähneln. Die Spektren sind geradlinig, die Reststrahlenbande des Glases ist nicht mehr zu erkennen (nur die 16 nm-Probe zeigt noch eine minimale Bande bei ca. 1250 cm^{-1}), so daß diese Schichten als nicht mehr transparent gelten. Die Δ -Spektren nähern sich immer stärker dem Wert von -180° . Diese Differenz nimmt mit zunehmenden Wellenzahlen ab, da die Steigung der positiven Phasenverschiebung δ_p der p-Komponente in dieser Richtung größer ist als die Steigung der negativen Phasenverschiebung δ_s der s-Komponente. So steigt z.B. bei einer 20 nm-Schicht auf Glas nach Modellrechnungen unter Verwendung von Literaturdaten für die optischen Konstanten des Goldes [114] und einem konstanten, reellen Brechungsindex für das Glassubstrat ($n_2 = 1,4$) $\delta_p = +9^\circ$ um 21° auf $\delta_p = +30^\circ$ im Bereich von $\tilde{\nu} = 1000\text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 4000\text{ cm}^{-1}$, während für den gleichen Bereich $\delta_s = -179^\circ$ um $2,7^\circ$ auf $\delta_s = -176,3^\circ$ steigt. Die Amplituden der p- und s-Komponenten werden über den gesamten Spektralbereich durch die Reflexion nahezu gleich groß, so daß die $\tan \Psi$ -Spektren in der Nähe von $\tan \Psi = 1$ verlaufen. Bei den 16 und 20 nm-Proben kommt es zu einer Abweichung zwischen den Meßwerten und $\tan \Psi = 1$, die bei mit der Wellenzahl zunimmt und im Fall der 16 nm-Probe stärker ausgeprägt ist als bei der 20 nm-Probe. Die 30 und 40 nm-Proben hingegen liegen im Spektralbereich konstant bei $\tan \Psi = 0,975$. Normalerweise beinhalten die Ellipsometriespektren sowohl die Eigenschaften der Schichten als auch der Substrate. Da die Schichten mit $d \geq 16\text{ nm}$ für die IR-Strahlung nicht mehr transparent sind, beinhalten die Spektren nur noch die Informationen der Schichten selbst, da sie für die IR-Strahlung als halbumendliche Metallkörper erscheinen.

Der Bereich von 8 bis 12 nm ist ambivalent. Die Spektren weisen sowohl dielektrisches als auch metallisches Verhalten auf. In $\tan \Psi$ (vgl. Abbildung 2.18 auf Seite 41) sind diese Proben eher mit den 4 bis 6 nm-Proben vergleichbar. Die Spektren liegen ebenfalls im Bereich zwischen 0,2 und 0,4. Auch sind im Bereich von 400 bis 1400 cm^{-1} noch Strukturen der Reststrahlenbande des Glases zu sehen, wenngleich sie durch die aufgedampften Filme in veränderter Form im Spektrum erscheinen. Diese Schichten sind somit

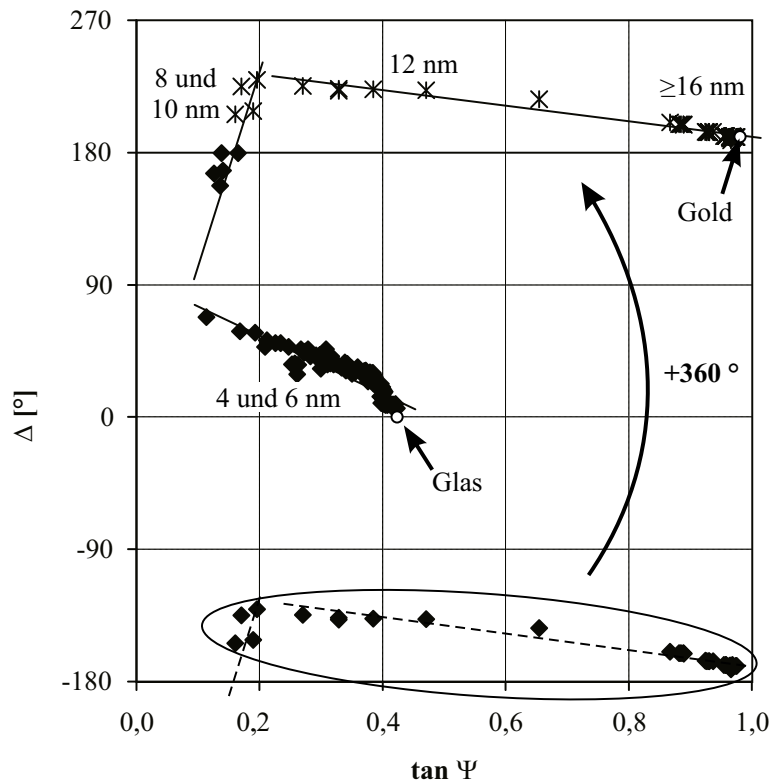


Abb. 2.33: Auftragung von Δ gegen $\tan \Psi$ der Gold-auf-Glas-Proben bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$

weder für IR-Strahlung undurchlässig, noch werden die Amplituden der p- und der s-Komponenten bei der Reflexion gleich groß. Andererseits zeigen die Differenzen zwischen den Phasen der p- und der s-Komponente in Δ (vgl. Abbildung 2.19 auf Seite 41) mit Werten von -135° bis -150° bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ stärker metallischen Charakter, daß sie in ihrem Verhalten eher mit den dickeren Metallschichten vergleichbar sind.

Um zu prüfen, ob die aufgedampften Schichten in den gemessenen Werten für $\tan \Psi$ und Δ eine Abhängigkeit zeigen, wurden aus den Spektren sämtlicher gemessener Proben bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ die Werte für $\tan \Psi$ und Δ abgelesen und in Abbildung 2.33 gegeneinander aufgetragen. Diese Wellenzahl $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ wurde gewählt, weil sie nicht von der Reststrahlenbande des Glases beeinflusst wird. Außerdem liegt sie in einem schwingungsarmen Bereich und interferiert somit nicht mit den Absorptionsbanden des Wasserdampfes, organischer Moleküle oder des CO_2 -Moleküls, dessen Banden allerdings in unmittelbarer Nachbarschaft bei $\tilde{\nu} \approx 2345 \text{ cm}^{-1}$ liegen.

Aus der Abbildung 2.33 wird ersichtlich, daß sich die Gesamtheit aller Proben in mehrere Bereiche unterteilen läßt, für die jeweils eine Abhängigkeit zwischen $\tan \Psi$ und Δ festzustellen ist. Die 4 bis 6 nm-Proben liegen in einem Bereich von $\Delta = 0 \dots 70^\circ$ und $\tan \Psi = 0,1 \dots 0,42$ auf einer Kurve. Diese Werte sind klar von den anderen Proben in dem Diagramm se-

pariert, so daß man hier von einer völlig anderen Art von Probe ausgehen kann. Zwecks Übersichtlichkeit kann dieser Bereich durch eine gerade Linie angenähert werden. Dadurch soll allerdings keine lineare Abhängigkeit zwischen Δ und $\tan \Psi$ impliziert werden (siehe auch Kapitel 2.4.2.1 ab Seite 80). Die 16 bis 60 nm-Schichten liegen ebenfalls eng beieinander auf einer Geraden zwischen $\Delta = -155 \dots -175^\circ$ und $\tan \Psi = 0,85 \dots 1$, die sich im Bereich der Werte für Massivmetall befindet. Der anhand der Spektren eingegrenzte Schichtdickenbereich zwischen 8 und 12 nm läßt sich erneut aufteilen. Die 12 nm-Proben sind weit auseinandergezogen und weisen direkt auf die massiven Metallschichten hin. Sie bilden in etwa die Verlängerung der Geraden für die dickeren Metallschichten in Richtung kleinerer $\tan \Psi$ -Werte. Bei diesen Proben ist eine starke Variation der $\tan \Psi$ -Werte bei nur geringer Veränderung in Δ zu erkennen. Es wäre auch eventuell möglich, aufgrund der direkten Ausrichtung hin zu den massiven Metallschichten, die 12 nm-Proben diesen zuzuordnen. Auf der anderen Seite sind sie aber für IR-Strahlung noch nicht undurchlässig, denn die Absorptionsstrukturen des Glases sind durch die Filme nach wie vor sichtbar.

Bei den 8 und 10 nm-Proben hingegen liegt eine starke Variation in Δ vor, während in $\tan \Psi$ kaum Veränderungen zu verzeichnen sind. Die Unterschiede zwischen 8 und 10 nm-Proben einerseits und den 12 nm-Proben andererseits ist auch in den Spektren der Abbildungen 2.18 und 2.19 auf Seite 41 sichtbar. Die bei $\tilde{\nu} = 1250 \text{ cm}^{-1}$ sichtbare $\tan \Psi$ -Struktur in den Spektren der 8 und 10 nm-Proben dreht sich in ihrer Richtung in dem 12 nm-Spektrum um. Des weiteren liegen die 8 und 10 nm-Spektren dicht beieinander bzw. nahezu parallel, während die 12 nm-Spektren deutlich davon abweichen. Zum Beispiel sind die $\tan \Psi$ -Werte größer. Beide 12 nm-Spektren besitzen einen anderen Verlauf als die der 8 und 10 nm-Proben. Während letztere mit zunehmender Wellenzahl nach oben weisen, zeigen die 12 nm-Spektren nach unten ($\tan \Psi$) bzw. werden erheblich flacher (Δ). Die Δ -Werte der 8 und 10 nm-Proben liegen in Abbildung 2.33 sowohl zwischen $+135^\circ$ und $+180^\circ$ als auch zwischen -135° und -180° , demnach ca. 315° im Diagramm auseinander. Da aber aufgrund der Periodizität eine Phase von $+180^\circ$ physikalisch mit -180° identisch ist, sind auch die physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Filme ähnlich und bilden eine Gruppe. Um das zu verdeutlichen, ist in Abbildung 2.33 zu den Δ -Meßwerten, die zwischen -90° und -180° liegen, eine ganze Phasenperiode von 360° addiert worden, so daß sie zwischen $+180^\circ$ und $+270^\circ$ im oberen Teil des Diagramms die Meßreihe fortsetzen.

Es läßt sich somit eine Aufteilung sämtlicher Proben auch anhand des Verlaufes des Gradienten $\frac{d\Delta}{d\tan \Psi}$ in Abbildung 2.33 vornehmen:

- 4 und 6 nm-Proben mit einer starken Variation in $\tan \Psi$ und relativ geringer Veränderung in Δ , wobei sich die Werte von den Substratwerten des Glases entfernen

- 8 und 10 nm-Proben mit nahezu konstanten $\tan \Psi$ -Werten bei stark veränderlichen Δ -Werten von $+135^\circ$ über $\pm 180^\circ$ bis -135° (bzw. $+135^\circ$ bis $+225^\circ$)
- 12 bis 60 nm-Proben mit starker Variation in $\tan \Psi$ von 0,2 bis 1 und geringer Variation in Δ von -135° bis -180° (bzw. $+225^\circ$ bis $+180^\circ$)

Dabei ist der Übergang zwischen zwei Gruppen immer gekennzeichnet durch einen Vorzeichenwechsel des Gradienten bzw. einen Winkel zwischen den in der Abbildung 2.33 eingezeichneten Geraden von zirka 100° . Nach dieser Betrachtungsweise gehören die 12 nm-Proben in die Gruppe der massiven Metallproben. Die Betrachtung weiterer Eigenschaften und Parameter läßt jedoch z.B. in den Kapiteln 2.4.1.2 und 2.4.1.4 auch eine andere Einschätzung zu.

2.4.1.2 Optische Konstanten

Die aus den $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren berechneten Brechungsindex- (n) und Absorptionsindexspektren (k) sind in den Abbildungen 2.22 und 2.23 auf Seite 48 für verschiedene Schichtdicken dargestellt.

In den Absorptionsindexspektren (vgl. Abbildung 2.23) sind zwei Tendenzen deutlich zu erkennen. Die Absorption der Filme nimmt mit zunehmender Schichtdicke stark zu. k steigt von nahezu null bei einem 4 nm-Film auf Werte zwischen 42 und 22 bei einer Schichtdicke von 40 nm im Wellenzahlintervall von 1500 bis 3000 cm^{-1} . Dazu kommt eine mit der Schichtdicke zunehmende Krümmung der Spektren. Während die Spektren der 4 und 6 nm-Filme nahezu parallel zur $\tilde{\nu}$ -Achse verlaufen, weisen schon 8 nm-Spektren mit zunehmender Wellenzahl einen kontinuierlichen Abfall in k auf. Diese Tatsache verstärkt sich mit zunehmender Schichtdicke, so daß eine 40 nm-Schicht eine Veränderung von $\Delta k = -20$ von 1500 bis 3000 cm^{-1} aufweist. Ähnliche Tendenzen sind auch in den Brechungsindexspektren zu beobachten (vgl. Abbildung 2.22). Allerdings nimmt hier der Brechungsindex mit der Schichtdicke nicht zu, sondern hält sich im Mittel annähernd auf gleichem Niveau zwischen 4 und 8. Die Spektren der dickeren Schichten sind auch hier wieder stark gekrümmt. Der Brechungsindex der 40 nm-Schicht fällt im Bereich von 1500 bis 3000 cm^{-1} von 10 auf knapp über 2. Die Darstellung der Spektren von n und k als Treppenkurven (bis einschließlich der 12 nm-Filme) findet ihre Begründung in der Art der iterativen Berechnung der Werte von n und k in Stufen (siehe Kapitel 2.3.4 ab Seite 43).

Aus allen n -, k - und d_E -Spektren wurden – wie schon bei den $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren – bei $\tilde{\nu} = 2400\text{ cm}^{-1}$ die Einzelwerte für jede Probe abgelesen.

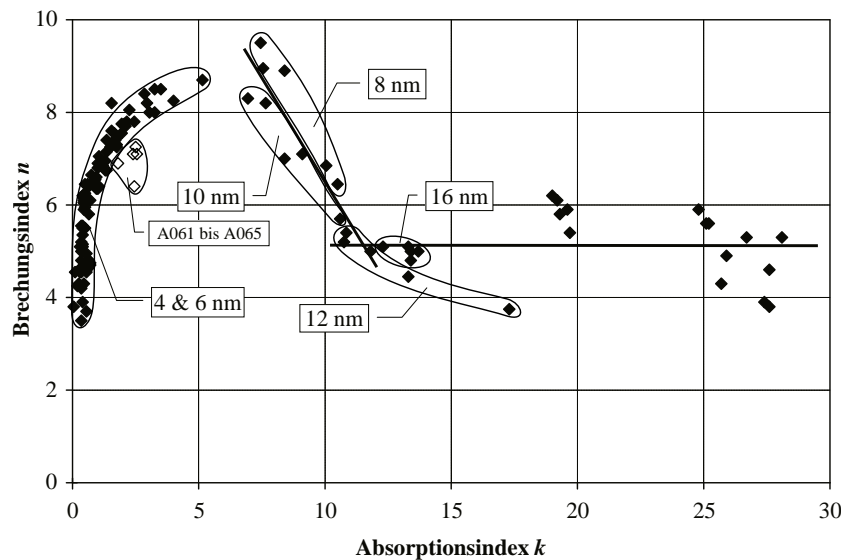


Abb. 2.34: Korrelation zwischen Brechungsindex n und Absorptionsindex k der Au-Schichten bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$

In Abbildung 2.34 sind sämtliche n - k -Wertepaare gegeneinander aufgetragen. Auffällig ist der mit zunehmender Schichtdicke veränderliche Verlauf des Werte. Zunächst steigt n bei vergleichsweise kleinem k an. Der Absorptionsindex liegt in diesem Bereich fast konstant bei 0,5, um dann bis auf 5 anzuwachsen, während n von anfänglich 3 bis auf 9 steigt. Bei ca. $n = 9$ und $k = 5$ durchlaufen die n - k -Werte ein Maximum und fallen anschließend wieder auf Werte zwischen $n = 4$ und $n = 6$, die ab ca. $k = 10$ erreicht werden. Die Wertepaare zwischen $n = 3 \dots 9$ und $k = 0 \dots 5$ werden von den 4 bis 6 nm-Filmen erzeugt, der abfallende Teil von den 8 bis 12 nm-Filmen und die Werte im Bereich von $n = 4 \dots 6$ bei $k \gtrsim 10$ von den Schichten mit Schichtdicken $d \geq 12 \text{ nm}$. Auch hier ergibt sich damit für die 12 nm-Filme ebenso wie bei der Betrachtung von Δ gegen $\tan \Psi$ eine Überschneidung. Zwar zeigen sie noch deutlich eine fallende Tendenz, während die 16 nm-Schichten, die sich im gleichen n - k -Bereich befinden wie die 12 nm-Filme, diesen Abfall nicht mehr zeigen, sondern sich recht dicht an einem Punkt konzentrieren. Aber die 12 nm-Filme setzen sich von den 8 und 10 nm-Filmen deutlich ab. Die Werte der 8 und 10 nm-Filme liegen nahezu parallel zueinander im gleichen n - k -Bereich mit fallender Tendenz in n und leicht steigender Tendenz in k . Die 12 nm-Filme setzen diesen Trend fort, wobei sich der Abfall in n deutlich verringert und der Anstieg in k im Gegenzug vergrößert.

In Abbildung 2.35 ist die Korrelation zwischen n und k um den Parameter d_E erweitert worden. Besonders zwei Punkte werden hier in der durch die d_E -Achse gespreizten Darstellung sichtbar. Zunächst fällt erneut der bereits mehrfach beschriebene Sprung im Absorptionsindex zwischen den 6 nm-Filmen und den 8 nm-Filmen deutlich ins Auge. Des weiteren ist im folgenden Schichtdickenbereich bis 10 nm_E kein nennenswerter Anstieg in k sichtbar. Erst die 12 nm-Filme zeigen eine erneute starke Zunahme in k .

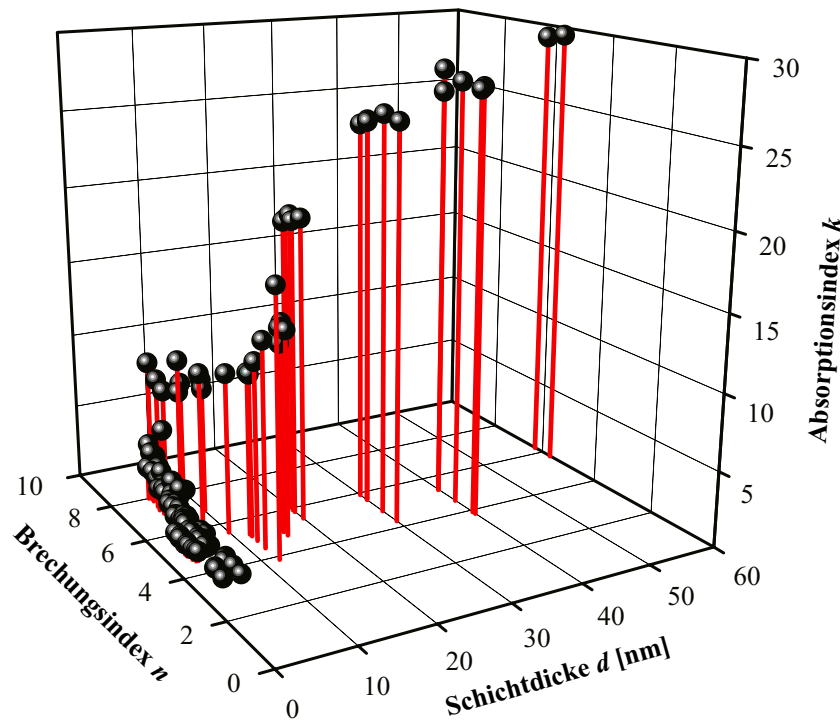


Abb. 2.35: Korrelation zwischen n , k und d bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$; für $d < 16 \text{ nm}$ \Rightarrow ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke d_E , für $d \geq 16 \text{ nm}$ \Rightarrow massenäquivalente Schichtdicke.

Der gesamte Datensatz ist demnach gekennzeichnet durch zwei Stufen in den optischen Konstanten: Die erste befindet sich im Übergang von 6 zu 8 nm-Filmen und die zweite in den 12 nm-Filmen selbst. Die 4 und 6 nm-Filme zeigen dielektrisches Verhalten in den optischen Konstanten. Die kleinen Werte für k sind dafür ein typisches Indiz, ebenso wie der zur Wellenzahlachse parallele Verlauf der n - und k -Spektren. Die Schichten mit $d \geq 16 \text{ nm}$ zeigen zunehmend metallisches Verhalten. Die n - und k -Spektren nehmen an Krümmung mit einem zunehmendem Anstieg zu kleineren Wellenzahlen hin zu, und insbesondere k nimmt für Metalle typische große Werte an. Ab 30 nm Schichtdicke ist von Metallschichten auszugehen. Die 16 und 20 nm-Schichten zeigen noch geringe Abweichungen in den optischen Konstanten im Vergleich zu massivem Gold. Jedoch sind die metallischen Eigenschaften schon so stark ausgeprägt, daß auch diese Schichten zu den Metallschichten zu zählen sind. Die 8 bis 12 nm-Filme bilden – wie auch schon aus den Ellipsometriespektren ersichtlich war – einen Übergangsbereich zwischen Dielektrikum und Metall. Sie leiten von den hohen n - und kleinen k -Werten der 4 und 6 nm-Filme zu den kleinen n - und hohen k -Werten der Metallschichten über (bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$). Die 12 nm-Filme könnten nach ihren optischen Konstanten entweder den Metallschichten oder den Übergangsfilmen zugeordnet werden. Die optischen Konstanten der 12 nm-Schichten bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ stellen in Abbildung 2.34 einerseits die Verlängerung der 8

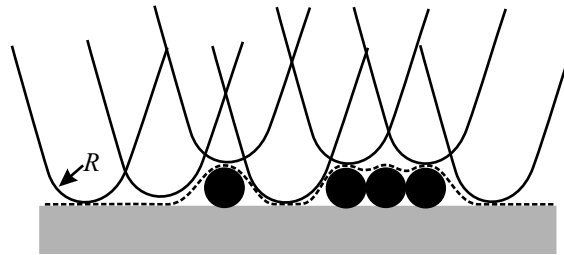


Abb. 2.36: Schematische Darstellung von Auflösungsproblemen bei AFM-Aufnahmen in Abhängigkeit von Spitzengröße, Objektgröße und -abstand

und 10 nm-Filme dar und zeigen andererseits ein Einschwenken in Richtung der Metallschichten. Im Vergleich mit den 16 nm-Schichten zeigen sie jedoch eine erheblich größere Streuung. Das deutet auf eine größere Zufälligkeit in der Schichtstruktur der verschiedenen 12 nm-Schichten als Folge des Herstellungsprozesses hin. Der Vergleich mit den 8 und 10 nm-Filmen einerseits und den 16 nm-Schichten andererseits läßt eine Zuordnung der 12 nm-Schichten daher eher zu den Übergangsfilmen zu. Aufgrund der Ellipsometriespektren wurde im vorigen Kapitel ihr Verhalten allerdings eher mit dem der Metallschichten verglichen.

2.4.1.3 Topographie

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den optischen Untersuchungen mit den topographischen Bildern der Filme bestätigt die Schwelle zwischen den 6 und 8 nm-Filmen. In Abbildung 2.6 auf Seite 25 sind AFM-Bilder eines 6 und eines 8 nm-Filmes gegenübergestellt. Der 6 nm-Film besteht aus einer Ansammlung kleiner Goldpartikel, die sich getrennt voneinander auf der Substratoberfläche befinden. Die Rasterkraftmikroskopie ist systembedingt nur bei relativ großen Abständen zwischen zwei zu untersuchenden Objekten in der Lage, auch tief in diesen Zwischenraum einzudringen und eine eindeutige Trennung der Objekte zu signalisieren. Die Größe der Spitze und der Abstand zwischen den Objekten bestimmen maßgeblich, wie die einzelnen Objekte aufgelöst werden können (vgl. Abbildung 2.36 [91]). Die einzelnen Inseln können darum evtl. nicht sauber voneinander getrennt erscheinen und wirken u.U. größer als sie in natura sind. Auch wirkt die Topographie flacher, weil die Höhenauflösung bei dicht zusammenliegenden Objekten gestört ist.

Insbesondere um die Isolation der Inseln voneinander zu prüfen, wurden darum im Fraunhofer-Institut für angewandte Polymerforschung raster-elektronenmikroskopische Bilder angefertigt (vgl. Abbildung 2.37, siehe auch Kapitel 3.3.5.1 ab Seite 133). Der auf die Probe fokussierte Elektronenstrahl rastert senkrecht zur Probe die Oberfläche ab. Dabei entstehen Sekundärelektronen, die vom Detektor registriert werden. Dadurch werden auch

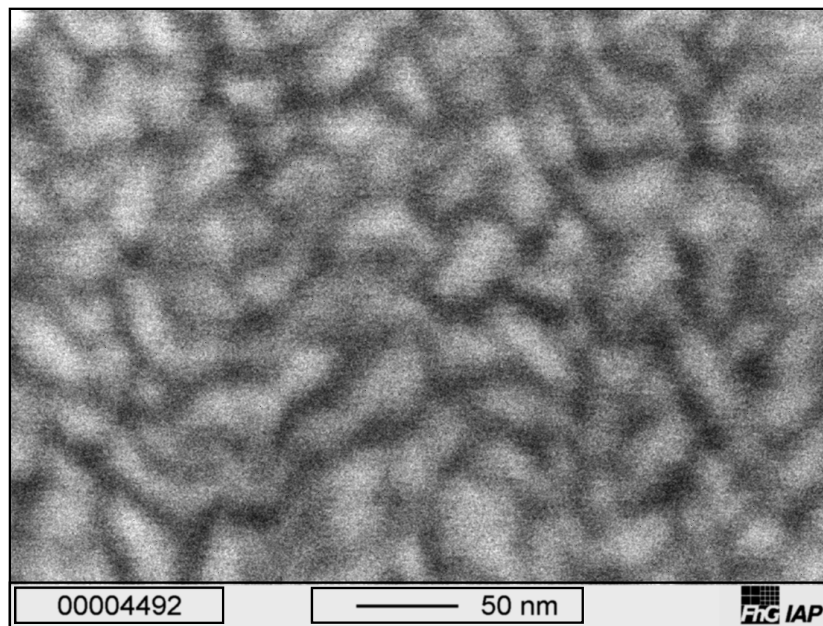


Abb. 2.37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines 6 nm-Goldfilmes

tiefe Gräben sichtbar. Allerdings zeigte sich, daß die Inselfilme starke Strahlenschäden bis hin zur völligen Einebnung bzw. Verdampfung erlitten, so daß die Beschleunigungsspannung verringert und damit Qualitätseinbußen der Bilder (Verzerrungen, hohes Rauschen, schlechtere laterale Auflösung) in Kauf genommen werden mußten. Es bestätigte sich, daß die im Bild hell erscheinenden Inseln vollständig voneinander getrennt sind. Die Inseln sind nicht scharf umrandet abgebildet, weil sie zum Rand hin sehr dünn und damit für den Elektronenstrahl z.T. durchdringbar werden, was sich in einem verstärkten Rauschen bemerkbar macht.

Im Gegensatz dazu zeigt die AFM-Aufnahme des 8 nm-Filmes auf Seite 25 sich miteinander verbrückende Inseln. Sie bilden ungeordnete, verschiedenen große und unregelmäßige, zusammenhängende Goldflächen. Hier tritt demnach eine gravierende Änderung in der Topographie der Filme auf. Die einzelnen Inseln verlieren durch die Brückenbildung ihre elektrische Isolation. Durch die größere Bewegungsfreiheit der Elektronen, die dem elektrischen Feld in den jetzt zusammenhängenden Goldflächen besser folgen können, erhöht sich die Absorption des Filmes, was in dem beobachteten Sprung des Absorptionsindex zu erkennen ist. Je dicker die Filme werden, desto größer werden die zusammenhängenden Goldflächen, so daß eine laterale, makroskopische, elektrische Leitfähigkeit resultiert.

Der Übergang vom 6 zum 8 nm-Film bildet somit die Perkolationsschwelle, den Bereich, von dem an sich die isolierten Inseln zunächst durch die beginnende Verbrückung über eine Geflechtbildung zu einer zusammenhängenden, flächendeckenden Metallschicht entwickeln.

2.4.1.4 Widerstandsmessungen

Nach den Beobachtungen und Überlegungen aus den Kapiteln 2.4.1.1 bis 2.4.1.3 können die bedampften Proben in die beiden großen Bereiche „Dielektrikum“ und „Metall“ mit einem Übergang im Bereich von 8 und 10 nm Schichtdicke eingeteilt werden. Dieses Ergebnis muß sich auch in den elektrodynamischen Parametern – speziell dem elektrischen Widerstand bzw. der elektrischen Leitfähigkeit – widerspiegeln. In Abbildung 2.24 auf Seite 51 sind die Ergebnisse aus den durchgeführten experimentellen Widerstandsmessungen sowie den Berechnungen einerseits aus den optischen Konstanten der Inselfilme (siehe Gleichung 2.35 auf Seite 49) und andererseits für eine massive Metallschicht reinen Goldes mit einer angenommenen Schichtdicke von $d < 0,5$ nm bis $d = 60$ nm gegen die Schichtdicke d aufgetragen.

Die Ergebnisse aus den beiden elektrischen Meßreihen liegen nahe zusammen. Zwar liegen die 2-Spitzen-Meßwerte etwas über den Meßwerten aus dem Wirbelstromverfahren, aber die Differenz ist gering. In beiden Fällen ist ab einer Schichtdicke von 12 nm_E zu kleineren Schichtdicken hin ein steiler Anstieg im gemessenen Schichtwiderstand zu beobachten. Von den 4 und 6 nm-Filmen ist mit den verwendeten Apparaturen keiner meßbar. Die Schichtwiderstände liegen oberhalb von $R_{\square} = 2 \text{ k}\Omega/\square$, der Meßgrenze des MGage 300.

Die aus den optischen Konstanten bzw. ε'' nach der Gleichung 2.33 auf Seite 49 berechneten Schichtwiderstände zeigen in Abbildung 2.24 auf Seite 51 insbesondere bei den 20 bis 60 nm-Schichten einen den experimentell bestimmten Widerstandswerten ähnlichen Verlauf. Die einzelnen Werte sind gegenüber den Werten aus den Experimenten zu höheren Schichtwiderständen hin verschoben. Des weiteren beginnt schon ab einer Schichtdicke von 20 nm zu dünneren Schichten hin der zunächst leichte und dann steiler werdende Anstieg der berechneten Widerstände.

Alle präsentierten Werte entstammen ursprünglich Experimenten mit elektromagnetischen Wechselfeldern. Aufgrund der um bis zu acht Größenordnungen unterschiedlichen Frequenzen dieser Wechselfelder sind unterschiedliche Ergebnisse nicht auszuschließen. Für große Wellenlängen von mehr als 10 cm (elektrische Wellen) und damit für Frequenzen bis in den GHz-Bereich können die optischen Eigenschaften von Nichtleitern aus elektrischen Größen berechnet werden. Bei Metallen sind Berechnungen der optischen Eigenschaften aus der Leitfähigkeit der Metalle bis in den IR-Bereich möglich, jedoch nicht mehr für kürzere Wellenlängen. [100] Die Inselfilme, die von ihrem optischen Verhalten als Ganzes eher zu den Dielektrika gezählt werden müssen, bestehen im einzelnen aus einer Vielzahl kleiner Metallpartikel. Daher nehmen sie in bezug auf die Widerstandsmessungen eine Position zwischen dem Metallcharakter der einzelnen Partikel und dem durch den

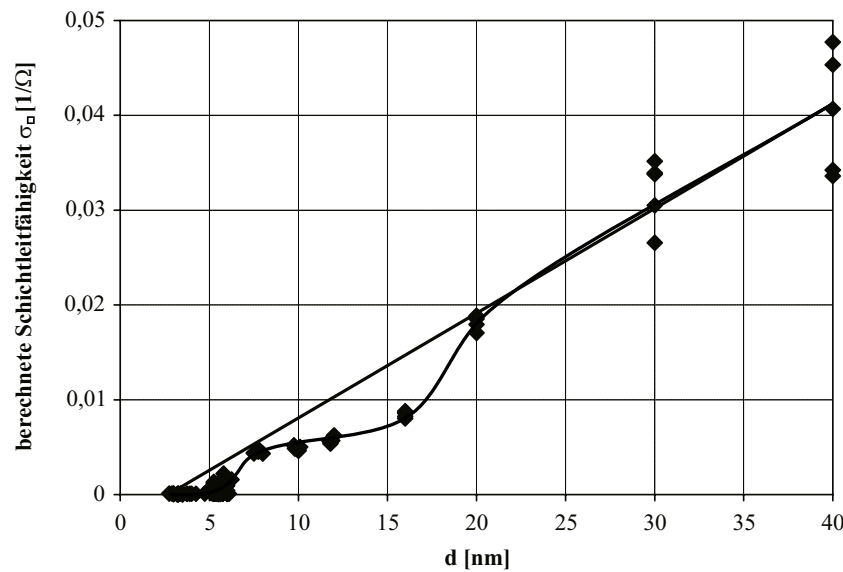


Abb. 2.38: Aus ε'' berechnete Schichtleitfähigkeit für alle Proben zwischen 4 und 40 nm massenäquivalenter Schichtdicke; für $d < 16$ nm \Rightarrow ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke d_E , für $d \geq 16$ nm \Rightarrow massenäquivalente Schichtdicke.

nichtleitenden Partikelzwischenraum hervorgerufenen dielektrischen Verhalten der gesamten Probe ein.

Zum anderen ist nicht davon auszugehen, daß es sich bei den 30, 40 oder 60 nm-Schichten um ideal massive Metallfilme handelt. Vielmehr muß der Entstehungsprozeß der Schichten mit berücksichtigt werden. Danach bilden sich kleine Inseln, die zusammenwachsen zu größeren, um schließlich eine geschlossene Schicht zu formen. Die ehemals isolierten Inseln sind zusammengewachsen und berühren sich. Möglicherweise kommt es an diesen Berührungsflächen zu widerstandsbehafteten Verlusten, die störend wirken. Es ist auch zu erwarten, daß sich während des Wachstumsprozesses Hohlräume bilden können bzw. bestimmte Vertiefungen im Substrat (handelsübliche Glasobjektträger) mit Gold verschlossen werden. Dadurch entstehen Gebiete, die nicht einheitlich homogen sind bezüglich z.B. der tatsächlichen Massenbelegung und somit den Querschnitt verändern, der nach Gleichung 2.35 auf Seite 49 Einfluß auf den Widerstand bzw. die Leitfähigkeit besitzt. Vielmehr ist die Schicht an unterschiedlichen Stellen verschieden dick. Dünne Stellen können einen starken Einfluß auf den elektrischen Widerstand besitzen und die Leitfähigkeit behindern.

In Abbildung 2.38 sind die aus ε'' berechneten Schichtleitfähigkeiten gegen die jeweilige Schichtdicke* im Bereich zwischen 2,5 nm_E und 40 nm aufgetra-

*In den Vorbemerkungen auf Seite III wurde auf die unterschiedliche Ermittlung der Schichtdicken im Bereich bis einschließlich 12 nm und die jeweilige Kennzeichnung aufmerksam gemacht.

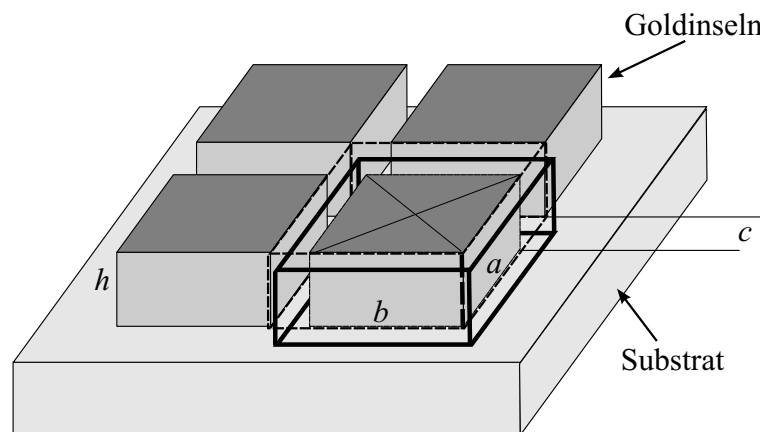


Abb. 2.39: Vereinfachtes Modell eines Inselfilmes zur Berechnung von Schichtleitfähigkeiten. Die schwarze, durchgezogene Umrandung symbolisiert die quadratisch primitive Elementarzelle (EZ), bestehend aus einer Insel mit den halben Zwischenräumen zu den benachbarten Inseln. a und b sind die Kantenlängen der Quader, h die Höhe und c der Abstand zwischen zwei benachbarten Quadern. (Gestrichelte Umrandung: Zur Berechnung der Widerstände aufgrund der hohen Symmetrie leicht verschobene EZ.)

gen. Für die Filme im Schichtdickenbereich zwischen 2,5 und 7 nm_E wird eine geringe Schichtleitfähigkeit berechnet (Massenschichtdicken von 4 und 6 nm). Zwischen 6 und 8 nm Schichtdicke befindet sich ein stufenartiger Anstieg; ebenfalls ist zwischen 16 und 20 nm ein deutlicher Leitfähigkeitszuwachs zu verzeichnen. Berücksichtigt man die Geometrie und Topographie der Schichten sowie die hohe Frequenz des Strahlungsfeldes ($f = 72$ THz), müssen ohmsche und kapazitive Beiträge zu den Widerständen (und Leitfähigkeiten) und damit insgesamt komplexe Widerstände betrachtet werden. Der komplexe Widerstand setzt sich aus dem ohmschen Widerstand R als Realteil (Wirkwiderstand) und in diesem Fall aus dem kapazitiven Widerstand $-1/i\omega C$ als Imaginärteil (Blindwiderstand) zusammen. [158]

Die Filme mit 4 und 6 nm Schichtdicke besitzen eine ausgeprägte Inselstruktur. Jeweils zwei gegenüberliegende Inseln bilden dabei eine Art Kondensator und weisen daher kapazitive Widerstände bzw. Leitfähigkeiten auf. Wenn man ein vereinfachtes Modell des Inselfilms wie in Abbildung 2.39 zugrunde legt, kann die zu erwartende Schichtleitfähigkeit abgeschätzt werden. Das Modell besteht aus Goldquadern mit einer quadratischen Grundfläche. Die Kantenlängen seien $a = b$ und die Höhe sei h . Der Abstand zwischen den Quadern sei c . Dieser hochsymmetrische Film mit einer quadratisch primitiven Netzebene besitzt vierzählige Drehachsen als Symmetrieelemente, die zum einen in der Mitte der einzelnen Quader und zum anderen auf den Eckpunkten der in Abbildung 2.39 eingezeichneten Elementarzelle (EZ) stehen. Damit verbunden sind vier jeweils im 45°-Winkel zueinander stehende Spiegelebenen, die sich in der Drehachse schneiden. [25]

Zur Berechnung der Widerstände wird die EZ der Anschaulichkeit wegen leicht verschoben. Im diesem Fall befinden sich genau ein Quader und zwei Zwischenräume c zu den benachbarten Quadern in der in Abbildung 2.39 gestrichelt eingezeichneten EZ. Dieses ist die kleinste, im Film durch laterale Translationsoperationen periodisch wiederkehrende Einheit. Es wird von linearpolarisierter Strahlung als Anregungsenergie ausgegangen, die parallel zur Kante a mit einer Frequenz von 72 THz ($\cong 2400 \text{ cm}^{-1}$) oszillieren soll. Zwischen den Inseln befinden sich daher ebenfalls parallel zur Kante a Äquipotentialflächen, die senkrecht auf dem Substrat stehen. Ein elektrisches Ersatzschaltbild würde wegen der Leitungsverluste innerhalb des Goldquaders aus einem ohmschen Widerstand und einem in Reihe dazu geschalteten Kondensator bestehen, der sich aus den zwei mit dem Abstand c gegenüberliegenden Stirnflächen benachbarter Quader zusammensetzt. Der ohmsche Widerstand R_Ω der einzelnen isolierten Inseln ist klein (siehe auch $R_{\square, \text{massiv}}$ in Abbildung 2.24 auf Seite 51). Er läßt sich nach der Gleichung 2.35 auf Seite 49 berechnen. Wenn von $a = b = 20 \text{ nm}$ und $h = 6 \text{ nm}$ ausgegangen wird, erhält man $R_\Omega = 3,91 \Omega/\square$ und dementsprechend eine Leitfähigkeit von $\sigma_\Omega = 0,26 \square/\Omega$. Die Kapazität des sich bildenden Kondensators errechnet sich nach der folgenden Gleichung 2.37.

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{c} = \frac{\varepsilon_0 b \cdot h}{c} \quad (2.37)$$

Es ergibt sich für die Kapazität mit $c = 10 \text{ nm}$ ein Wert von $C = 2,1 \cdot 10^{-19} \text{ F}$. Der Blindwiderstand R_C errechnet sich nach der Gleichung auf der vorigen Seite zu $R_C = 1,04 \cdot 10^4 \Omega$. Die Leitfähigkeit ergibt sich damit zu $\sigma_C = 9,6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$. Der komplexe Gesamtschichtwiderstand der Elementarzelle \hat{R}_{EZ} errechnet sich für eine Reihenschaltung nach Gleichung 2.38. [158]

$$\hat{R}_{\text{EZ}} = R_\Omega - i \left(\frac{1}{\omega C} \right) \quad (2.38)$$

Der Wert für \hat{R}_{EZ} beträgt $\hat{R}_{\text{EZ}} = (3,91 - 1,04 \cdot 10^4 i) \Omega/\square$. Aus der komplexen Zahlenebene ergibt sich der Betrag des Schichtwiderstandes zu $|R_\square| = 1,04 \cdot 10^4 \Omega/\square$. Die Schichtleitfähigkeit errechnet sich dann zu $|\sigma_\square| = 9,6 \cdot 10^{-5} \square/\Omega$. Diese Werte sind mit denen des kapazitiven Anteils identisch. Die ohmsche Leitfähigkeit hat in diesem Schichtdickenbereich keinen Einfluß, weil der die Leitfähigkeit erzeugende und den Widerstand aufgrund der Leitungsunterbrechung überbrückende Teil die Kapazität ist. Die aus den optischen Konstanten berechneten Schichtleitfähigkeiten bewegen sich für die 6 nm-Filme in einem Bereich von $\sigma_\square = 6 \cdot 10^{-5} \square/\Omega$ bis $\sigma_\square = 2,2 \cdot 10^{-3} \square/\Omega$. Für die 4 nm-Filme liegen die Werte eine Größenordnung tiefer ($6 \cdot 10^{-6} \square/\Omega$ bis $1,1 \cdot 10^{-4} \square/\Omega$). In der Abbildung 2.40 sind für verschiedene Inselfilmmodelle mit veränderlichen Quadergrundflächen und -abständen berechnete

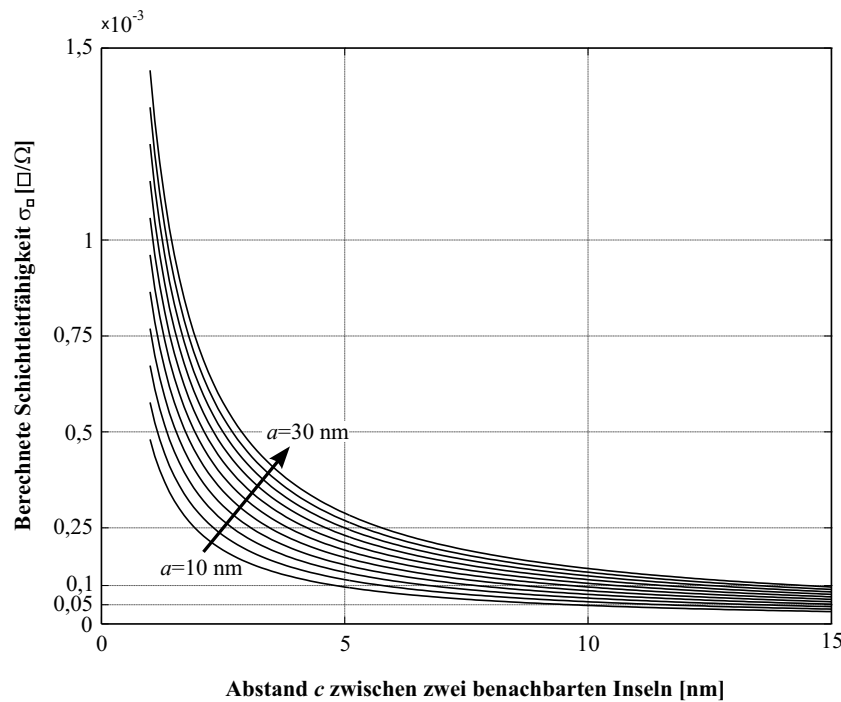


Abb. 2.40: Nach dem vereinfachten Modell eines Inselfilmes aus Abbildung 2.39 berechnete Schichtleitfähigkeiten für verschiedene Kantenlängen der Quader und unterschiedliche Abstände zwischen den einzelnen Quadern. Der Pfeil symbolisiert die Richtung der Zunahme der Kantenlängen a der Quader um jeweils 3 nm und damit die Größenzunahme der Inseln. Der zunehmende Abstand c zwischen den Quadern ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Massenbelegung.

Schichtleitfähigkeiten dargestellt. Sie liegen mit den aus den optischen Konstanten ermittelten in dem gleichen Wertebereich. Nähern sich die Quader weiter an, nimmt die Leitfähigkeit stark zu, bis sie den Wert der ohmschen Leitfähigkeit $\sigma_\Omega = 0,26 \square/\Omega$ erreicht.

Wachsen die Inseln ab ca. 8 nm Schichtdicke zusammen, nimmt die mit Gold belegte, zusammenhängende Fläche zu. Im Gegenzug nimmt die Anzahl der Inseln und damit der Kondensatoren ab. Der ohmsche Anteil am Gesamtwiderstand steigt stark an, der kapazitive Anteil wird reduziert. Es kommt zu einem fast sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit an dieser Perkolationsschwelle. Wie bereits in Kapitel 2.4.1.3 auf Seite 73 ausgeführt, befindet sich diese Schwelle zwischen 6 und 8 nm Schichtdicke. G.A. Niklasson und C.G. Granqvist [101] beschreiben diese Deutung des komplexen Widerstandes im Hinblick auf die Schichtstruktur anhand speziell erzeugter Mischschichten. Es wurden Schichten ähnlicher Schichtdicke aber unterschiedlichen Gehaltes an Co und Al_2O_3 durch gleichzeitiges Verdampfen dieser beiden Substanzen erzeugt (0 – 100 % Kobaltanteil). In diesem Fall wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses an Kobalt betrachtet. Es wurde festgestellt, daß die Leitfähigkeit im Bereich geringer Kobaltgehalte in der

Schicht kapazitiv verursacht und bei höheren Mischungsanteilen ohmschen Ursprungs ist. Der Übergang ist markant, weil ein Sprung in der Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen stattfindet, sobald sich die ersten Metallpartikel verbrücken. Im Falle der Goldinseln in einer Luftumgebung steigt die Leitfähigkeit um das 3- bis 100-fache. Insbesondere für die in Kapitel 2.4.2.2 ab Seite 83 beschriebenen, mit einem Gemisch aus H_2O_2 und H_2SO_4 gereinigten und anschließend mit Gold bedampften Substraten sind es 2 Größenordnungen, die die Leitfähigkeit durch diese Brückenbildung steigt.

Der sich anschließende Bereich bis 16 nm Schichtdicke ist ein Übergangsbereich zwischen kapazitiver und metallischer, ohmscher Leitfähigkeit. Niklasson und Granqvist beschreiben anhand ihrer Messungen diesen Übergangsbereich für die Kobalt/Aluminiumoxid-Mischproben als einen Bereich, in dem sowohl Elektronenleitung durch die perkolierten Bereiche stattfindet, aber auch ein Tunnelstrom zwischen isolierten Metallbereichen sowie ein kapazitiver Anteil zu beobachten ist. Mit Hilfe des einfachen Modells aus Abbildung 2.39 auf Seite 76 lassen sich die aus den optischen Konstanten berechneten Werte anhand der Kombination von ohmscher Leitfähigkeit und Kapazität unter Verlängerung der Seitenkante a bei $a \neq b$ für eine Quaderhöhe von z.B. $h = 10$ nm ebenso wie für den Inselfilm simulieren (nicht dargestellt). Dabei verringert sich die Symmetrie des Modells erheblich. Die EZ wird rechteckig primitiv mit nur noch zwei Spiegelebenen anstatt vier sowie zweizähligen Drehachsen anstelle von vierzähligen. Die bereits aus den vorangegangenen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der ellipsometrischen Parameter (siehe Kapitel 2.4.1.1), der optischen Konstanten (siehe Kapitel 2.4.1.2) sowie der weitere Verlauf der Leitfähigkeit bei größeren Schichtdicken deuten darauf hin, daß der Übergangsbereich bis zu einer Schichtdicke von $d = 16$ nm reicht.

Im Anschluß an die zwischen 16 und 20 nm beobachtete Leitfähigkeitszunahme, die mit einem Faktor 2 z.T. erheblich geringer, absolut betrachtet mit einer Differenz von $0,01 \square/\Omega$ jedoch doppelt so groß ausfällt wie an der Perkolationsschwelle, nimmt die Leitfähigkeit mit der Schichtdicke zu. Wird eine Regressionsgerade durch die Werte zwischen 20 und 40 nm Schichtdicke gelegt und rückwärts extrapoliert, schneidet sie die d -Achse in der Nähe des Ursprungs mit einem Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0,837$. Erzwingt man den Nulldurchgang der Regressionsgeraden, ändert sich der Korrelationskoeffizient nur geringfügig zu $R^2 = 0,831$. Es ist nach diesen Beobachtungen davon auszugehen, daß ab einer Schichtdicke von 20 nm metallische, ohmsche Leitfähigkeit vorliegt. Während im Bereich kleiner Schichtdicken die Leitfähigkeit zwar kontinuierlich, aber schwankend zunimmt, steigt sie ab einer Schichtdicke von 20 nm proportional zur Schichtdicke linear an.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die 4 und 6 nm-Filme aufgrund der über längere Entfernungen fehlenden Leitungsfähigkeit für Elektronen

weitgehend dielektrisches Verhalten zeigen. Die ermittelte Leitfähigkeit beruht auf kapazitiven Erscheinungen. Von der Perkolationsschwelle zwischen 6 und 8 nm Schichtdicke sind bis zu $d = 16$ nm sowohl kapazitive als auch ohmsche Anteile wirksam. Ab einer Schichtdicke von ca. 10 bis 11 nm_E beginnt die metallische Leitfähigkeit der Schichten. Ab 20 nm Schichtdicke sind effektiv nur noch ohmsche Anteile wirksam, da sie erheblich größer sind als die kapazitiven Beiträge.

2.4.2 Dielektrische Filme

Die dielektrischen Filme, die Inselfilme, sind von besonderem Interesse, da ihnen nach dem Stand der Literatur allgemein SEIRA-Aktivität zugeschrieben wird. Daher werden die Eigenschaften speziell dieser Filme genauer betrachtet.

2.4.2.1 Ellipsometrische Parameter der Proben und optische Konstanten der Inselfilme

In den Abbildungen 2.41 und 2.42 sind die Proben mit einer aufgedampften Goldmasse von 4 bis 6 nm massenäquivalenter Schichtdicke aus den Abbildungen 2.33 und 2.34 auf den Seiten 67 und 70 vergrößert dargestellt. Dabei werden einige Besonderheiten im Verlauf der n - k - bzw. Δ -tan Ψ -Kurven für die Schichten bzw. die gesamten Proben deutlich. Zum Vergleich sind in das Δ -tan Ψ -Diagramm auch die ellipsometrischen Werte des Glassubstrates eingezeichnet.

Zunächst fällt auf, daß sowohl die ellipsometrischen Parameter der Proben als auch die daraus berechneten optischen Konstanten n und k der Inselfilme eine klare Korrelation aufweisen, indem die Werte mit geringer Streubreite einer Kurve folgen. Aus diesem Zusammenhang fallen jedoch fünf Proben (A061 bis A065) heraus. Bei der kritischen Überprüfung dieser 6 nm-Proben selbst, sowie der gemessenen Spektren sind keinerlei Unregelmäßigkeiten aufgefallen. Auch die Berechnungen der optischen Konstanten und der Schichtdicke wurde wiederholt und überprüft. Weder bei der Probenpräparation noch bei der Messung oder der Berechnung der optischen Konstanten konnten Fehler oder Unregelmäßigkeiten festgestellt werden. Daher werden diese Proben, die in der Chronologie als erste hergestellt und gemessen worden sind, sich aber als einzige nicht in den Gesamtzusammenhang eingliedern lassen, zwar in die Diagramme eingezeichnet, aber als Ausreißer in die weiteren Interpretationen und Berechnungen nicht eingebunden.

Ausgehend von den ellipsometrischen bzw. optischen Daten für das Glassubstrat wird das Verhalten der 4 und 6 nm-Proben im weiteren diskutiert. In

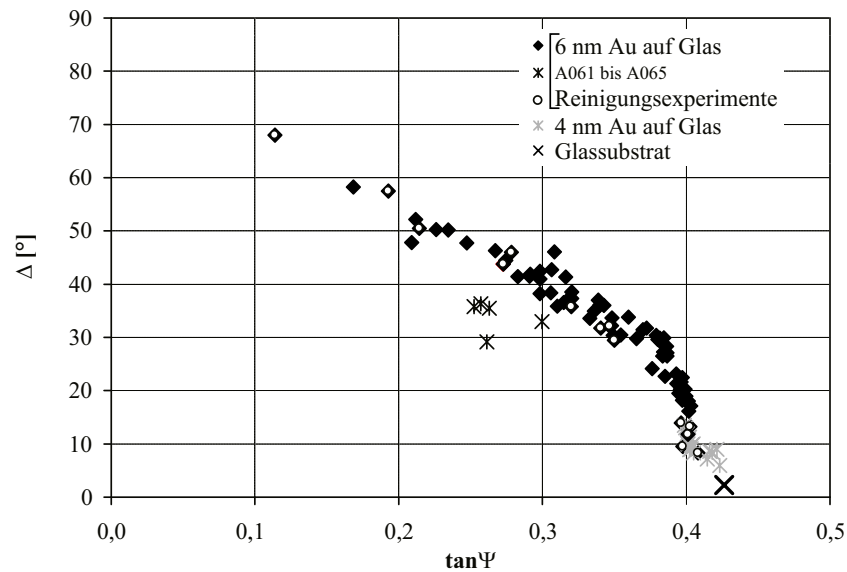


Abb. 2.41: Auftragung von Δ gegen $\tan \Psi$ der Proben bis 6 nm Goldschichtdicke bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$. Die 6 nm-Proben sind in der Legende zur Verdeutlichung durch eine eckige Klammer zusammengefaßt.

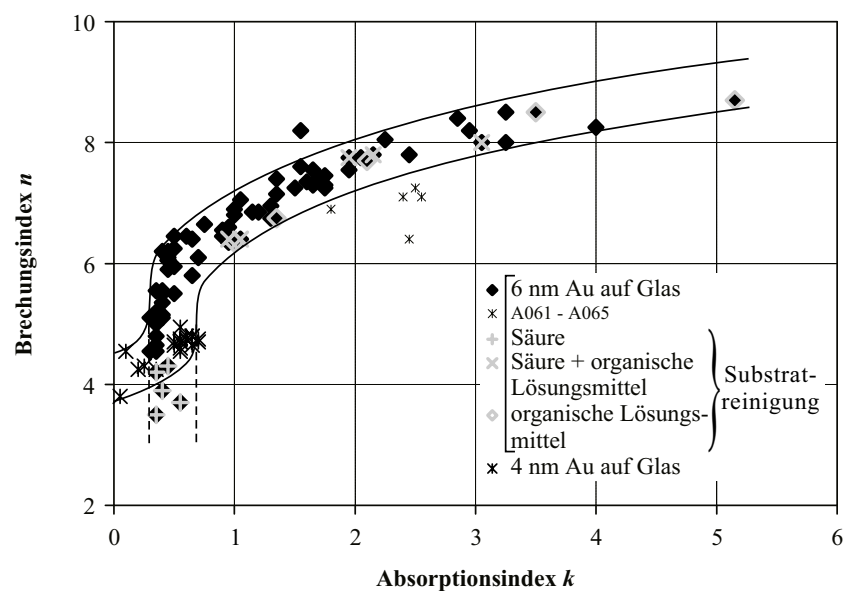


Abb. 2.42: Korrelation zwischen n und k der Au-Filme bis 6 nm Schichtdicke bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$. Die 6 nm-Filme sind in der Legende zur Verdeutlichung durch eine eckige Klammer zusammengefaßt.

der Abbildung 2.42 sind die optischen Filmparameter der Proben, deren Substrate vor der Bedampfung der gleichen Reinigungsprozedur unterzogen wurden, mit zwei durchgezogenen Linien eingegrenzt, die die ungefähre Schwankungsbreite der Werte symbolisieren. Des weiteren wurden einige Substrate in einem besonderen Experiment gereinigt, um den Effekt der Reinigung auf die Bedampfung und die Ergebnisse der Spektroskopie zu ermitteln. Die Werte einiger dieser Filme liegen ebenfalls innerhalb der durchgezogenen Linien. Ein anderer Teil befindet sich innerhalb der gestrichelten Linien und bildet somit die Verlängerung der 6 nm-Filme zu kleineren n -Werten. Im folgenden wird zunächst das Verhalten der nach der gleichen Reinigungsprozedur behandelten 4 und 6 nm-Proben bzw. Filme betrachtet. Der Einfluß unterschiedlicher Reinigungsmethoden wird im folgenden Kapitel 2.4.2.2 behandelt.

Die geringe, aufgedampfte Goldmasse der 4 nm-Proben sorgt ausgehend von den Substratwerten (Abbildung 2.41) zunächst einerseits für einen deutlichen Anstieg der Phasendifferenz Δ der bedampften Proben. Andererseits verändert sich $\tan \Psi$ kaum und wird nur geringfügig kleiner. Für einen 4 nm-Film ergibt sich ein Brechungsindex von ca. $n = 4$. Der Absorptionsindex der Schicht liegt bei ca. 0,05 bis 0,1. Es schließt sich ein Bereich an, in dem sich vornehmlich $\tan \Psi$ verändert, während Δ nahezu stabil bleibt. Daraus ergibt sich insbesondere eine Veränderung in k . In diesem Bereich sind Werte sowohl der 4 als auch der 6 nm-Filme anzutreffen. Die Δ -Werte nehmen im folgenden praktisch ohne Veränderungen in $\tan \Psi$ bis auf ca. 25° und mit leichter Abnahme in $\tan \Psi$ bis 30° zu. Das spiegelt sich in den optischen Konstanten in einer Zunahme des Brechungsindex bis ca. $n = 6,25$ bei praktisch konstantem Absorptionsindex von $k \approx 0,5$ wider. Ab $\Delta \approx 25^\circ$ ist für Δ eine stetige Zunahme bei gleichzeitiger Abnahme in $\tan \Psi$ zu verzeichnen. Dementsprechend knickt die n - k -Kurve bei $n \approx 6$ und $k \approx 0,5$ ab. Während bis zu diesem Punkt die Veränderungen fast ausschließlich im Brechungsindex stattgefunden haben, nimmt im weiteren Verlauf der Absorptionsindex wesentlich stärker zu als der Brechungsindex. Letzterer steigt in diesem Intervall um ca. 2 bis 2,25 und erreicht damit Werte von knapp weniger als 9. Der Absorptionsindex hingegen steigt bis auf ca. 5 und vergrößert sich damit erheblich. Aus diesen Ausführungen wird deutlich, daß die beiden Abbildungen 2.41 und 2.42 grundsätzlich den gleichen Sachverhalt darstellen. Jedoch liegen die Unterschiede in dem Einfluß der Substratwerte auf die ellipsometrischen Parameter, während die optischen Konstanten sich nur auf die aufgedampften Schichten beziehen. Abbildung 2.41 zeigt damit das Verhalten der gesamten Probe, während in Abbildung 2.42 nur Schichtinformationen enthalten sind.*

*Siehe auch in den Vorbemerkungen auf Seite III.

Bemerkenswert ist, daß die hergestellten und analysierten Filme, die jeweils mit der gleichen Masse an Gold bedampft wurden, in ihren optischen Verhaltensweisen einerseits stark unterschiedliche Werte zeigen, diese sich jedoch andererseits gemeinsam in eine Korrelation mit einem geringen Schwankungsbereich einfügen. Das optische Erscheinungsbild der Filme wird bestimmt durch ihre Topographie, so daß die dargestellten Verläufe zwangsläufig durch Veränderungen in der Form und Anzahl der Metallinseln des Filmes zu interpretieren sind. Röseler und Korte [133, 134] haben das Verhalten von Inselfilmen entsprechend dem u.a. von Osawa und Nishikawa vorgeschlagenen Modell [102, 109, 111] simuliert. Dabei wurden sowohl die Volumenverhältnisse zwischen Gold und Luft in der erforderlichen EMA-Rechnung als auch das Verhältnis der Ellipsoidachsen zueinander variiert. Daraus ergibt sich, daß sowohl eine Zunahme des Goldanteils als auch eine größere Elliptizität der Inseln zu einer Zunahme von n und k der Schicht führen. Übertragen auf die Meßergebnisse bedeutet das, daß die Zunahme in n und k bzw. die Zunahme in Δ und die Abnahme in $\tan \Psi$ durch eine höhere Anzahl an Inseln bzw. durch deren zunehmende Abflachung zustande kommen kann. Für die unterschiedliche Ausbildung der Inseln trotz gleicher Behandlung der Substrate und Erzeugung der Filme muß es weitere Eigenschaften im Bereich der verwendeten Materialien geben, die Einfluß auf die Topographie ausüben. Im folgenden Kapitel 2.4.2.2 werden die Oberflächeneigenschaften der Substrate nach der Anwendung unterschiedlicher Reinigungsprozeduren diskutiert. Daraus kann sich ein Ansatzpunkt zur Erklärung der Beobachtungen des optischen Verhaltens der Filme ergeben.

2.4.2.2 Auswirkung der Substratreinigung auf n und k

Üblicherweise wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit alle Substrate mit organischen Lösungsmitteln gereinigt, da die ebenfalls verwendeten optisch transparenten Kristalle wie zum Beispiel CaF_2 von Säuren angegriffen werden (siehe Kapitel 2.3.1.3 und 2.3.6 auf den Seiten 18 und 52). Um auch den Einfluß einer Substratoberflächenreinigung mit anorganischen Säuren auf die Ergebnisse der Bedampfung im Vergleich zu den organischen Lösungsmitteln beobachten zu können, wurden drei Sätze mit je fünf Glassubstraten verschieden gereinigt. Zwei Sätze wurden über einen Zeitraum von 20 Minuten mit einem 1:1-Gemisch aus H_2O_2 und H_2SO_4 (sog. „Piranha-Lösung“) gereinigt und anschließend gründlich mit H_2O gespült. Einer dieser beiden Substratsätze wurde anschließend gemäß Kapitel 2.3.1.3 mit organischen Lösungsmitteln abgespült. Der dritte Satz wurde wie üblich nur mit organischen Lösungsmitteln gereinigt. Alle fünfzehn Substrate wurden in zufälliger Ordnung in der Bedampfungsglocke plaziert und gleichzeitig mit 6 nm massenäquivalenter Schichtdicke Gold bedampft. Die Messung und Auswertung der Proben geschah nach den bereits beschriebenen Verfahren.

Einerseits stellte sich heraus, daß sich die 15 Proben zwanglos in die Korrelation zwischen n und k im Diagramm 2.42 einfügen. Andererseits ist aber auch eine deutliche Trennung zwischen den Proben zu erkennen, deren Substrate allein mit der Piranha-Lösung gereinigt und denen, deren Substrate allein bzw. auch mit organischen Lösungsmitteln behandelt worden sind. Die mit organischen Lösungsmitteln gereinigten Proben weisen sowohl in n als auch in k höhere Werte auf als die nur mit Säure behandelten Proben. Zusätzlich zeigen erstere (nur organische Lösungsmittel) im Rahmen der beschriebenen n - k -Korrelation eine wesentlich größere Streuung, die sich im wesentlichen durch eine stärkere Variation im Absorptionsindex äußert. Die mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid behandelten Proben liegen im Vergleich dazu dicht beieinander und bilden eine Verlängerung der Korrelation von n und k der 6 nm-Filme zu kleineren n -Werten bis $n = 3,5$ bei den für diesen Bereich üblichen Absorptionsindizes zwischen 0,4 und 0,6. Das wird durch die gestrichelten Linien angedeutet.

Die Oberflächenbehandlung mit der Kombination aus H_2O_2 und H_2SO_4 aktiviert die endständigen OH-Gruppen des Glases. Die Aktivierung der OH-Gruppen verändert die Oberflächenspannung γ des Glases so weit, daß die Oberfläche hydrophil wird. Aufgebrachte Wassertropfen zerlaufen und benetzen die Oberfläche mit einem dünnen Film. Wird das Substrat hingegen mit organischen und weitgehend unpolaren Lösungsmitteln behandelt, werden die OH-Gruppen nicht nur nicht aktiviert, sondern – das ist an den Proben zu erkennen, die zunächst mit Säure und dann mit 2-Propanol behandelt worden sind – auch bereits aktivierte OH-Gruppen werden wieder deaktiviert und die Oberflächen hydrophobisiert. Wassertropfen zum Beispiel ziehen sich auf der Oberfläche z.T. zusammen.

In ähnlicher Weise bewirkt die Veränderung der Oberflächenspannung des Glases die Ausbildung unterschiedlicher Filme während des Bedampfungsvorganges mit Metallen. Die Oberflächenspannungen betragen für Gold $\gamma_{\text{Au}} = 600 - 1000 \text{ mN m}^{-1}$ im geschmolzenen Zustand [1] und für Wasser $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 73 \text{ mN m}^{-1}$ bei 20°C . Die Werte organischer Lösungsmittel liegen vielfach bei $\gamma \leq 29 \text{ mN m}^{-1}$. [9] Ganz frisch hergestellte Goldoberflächen sind hydrophil, so daß aufgebrachte Wassertropfen kleine Kontaktwinkel mit der Oberfläche einschließen (zu Kontaktwinkeln siehe auch Kapitel 3.3.2.2 ab Seite 124). Diese Winkel werden bei alternden Goldoberflächen (einige Minuten bis Stunden) größer und erreichen schnell Werte von 80° . Die Begründung liegt in dem Bestreben der Festkörperoberflächen, ihre hohen Oberflächenenergien – bei Festkörpern werden die Oberflächenspannungen $[\text{mN m}^{-1}]$ auch als Oberflächenenergien $[\text{mJ m}^{-2}]$ angegeben – durch „Verunreinigung“ mit Fremdatomen bzw. Molekülen abzubauen. [70]

Die Behandlung der Oberfläche mit 2-Propanol (Säurestärke $\text{pK}_\text{S} = 17,1$) [88] kann die OH-Gruppen des Glases wieder deaktivieren und die Ober-

flächenspannung deutlich absenken. Wenn im Rahmen der Bedampfung der Glasoberfläche das Gold auf die Oberfläche auftrifft, werden zwei Mechanismen miteinander konkurrieren. Zum einen ist das Gold aufgrund der hohen Oberflächenenergie bestrebt, eine möglichst kompakte Form auf der Oberfläche einzunehmen. Zum anderen wird das Gold aber auch eine möglichst große Glasoberfläche zu belegen bestrebt sein, um durch den größeren Kontakt mit Stoffen mit geringerer Oberflächenspannung seine eigene Oberflächenenergie abzusinken. Die Konkurrenz dieser gegensätzlichen Kräfte wird für die beiden Substratgruppen (Behandlung nur mit Säuregemisch, Behandlung (u.a.) mit organischen Lösungsmitteln) unterschiedliche Gleichgewichtslagen und damit unterschiedliche Schichtausprägungen bedeuten.

Die Werte der Inselfilme auf den aktivierten Glasoberflächen befinden sich – wie bereits beschrieben – in dichter Nachbarschaft zueinander bei n -Werten zwischen 3,5 und 4,3 und k -Werten von 0,35 bis 0,55. Die Filme selbst sind sich demnach ähnlich. Die optischen Konstanten der mit organischen Lösungsmitteln gereinigten Substrate hingegen liegen in der im vorigen Kapitel 2.4.2.1 beschriebenen zweiten Gruppe der Inselfilme und streuen über einen größeren Bereich ($n = 6,35 \dots 8,7$, $k = 0,95 \dots 5,15$). Die Reinigung durch das Säuregemisch erzeugt somit einheitlichere Ausgangsbedingungen für die Bedampfung. Die Einwirkung der organischen Lösungsmittel hingegen erzeugt undefinierte Oberflächen, die wiederum zu einer größeren Streubreite der Ergebnisse der Bedampfung führen.

Bezogen auf die Beschaffenheit der Inselfilme bedeutet das eine Variation der Inselform und -anzahl, deren Verhalten insgesamt die makroskopischen Eigenschaften des Inselfilms ausmachen. Die Inseln in Goldfilmen auf aktivierten Glasoberflächen mit hoher Oberflächenspannung ergeben einen relativ geringen Absorptionsindex, aber auch einen relativ geringen Brechungsindex, während sie in Schichten auf teilweise oder ganz deaktivierten Glasoberflächen mit relativ geringer Oberflächenspannung breit streuende, relativ hohe Absorptions- und Brechungsindizes ergeben. Vermutlich haben die Inseln der Filme der zweiten Gruppe (s.o.) verglichen mit denen der ersten Gruppe mehr Kontakt mit dem Substrat, sind flacher und breiter. Das entspricht den Erkenntnissen von Röseler und Korte, die mit steigender Elliptizität der Inseln und Volumenanteilen Gold in der EMA-Schicht eine Zunahme von n und k berechnet haben. [133, 134]

2.4.3 Spektrale Besonderheit – $\tan \Psi$ -Struktur

Die 4 und 6 nm-Proben zeigen in den ellipsometrischen Spektren in der Nähe von 1250 cm^{-1} auffällige Strukturen, die nicht Schwingungen zugeordnet werden können. [81, 130] Diese werden unmittelbar durch das Zusammenwirken

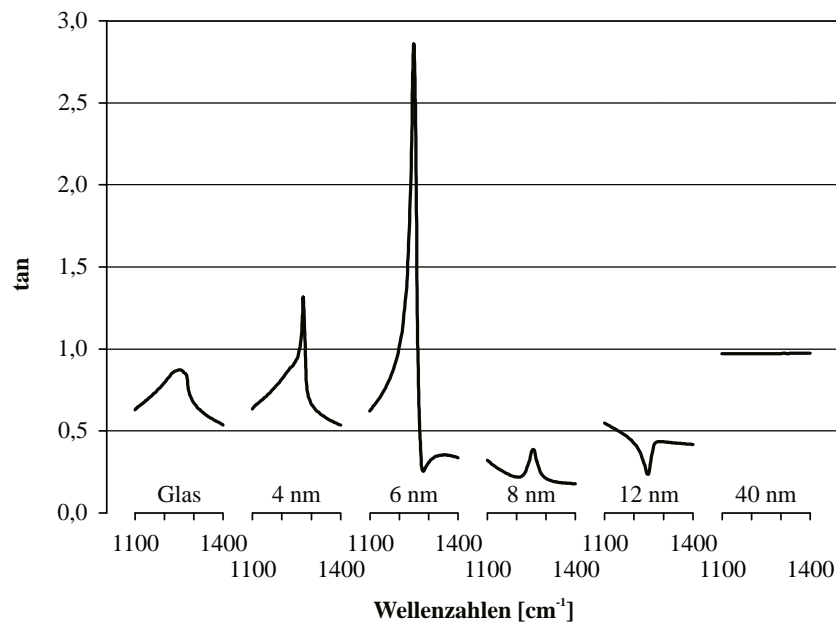


Abb. 2.43: $\tan \Psi$ -Spektren von Proben verschieden dicker Goldschichten auf Glassubstraten sowie des Substrates im Wellenzahlbereich zwischen 1100 und 1400 cm^{-1}

der optischen Eigenschaften von Film und Substrat verursacht. In Abbildung 2.43 sind die $\tan \Psi$ -Spektren für verschiedene Schichtdicken im interessierenden Wellenzahlbereich von jeweils 1100 bis 1400 cm^{-1} neben dem Substratspektrum aufgetragen. Üblicherweise bleiben die bei der Ellipsometrie gemessenen $\tan \Psi$ -Werte unter 1, weil die s-polarisierte Strahlung im Normalfall (halbunendliche, homogene Probe, z.B. Glassubstrat) stärker reflektiert wird als die p-polarisierte Strahlung. Befindet sich eine dünne Schicht auf einem halbunendlichen, homogenen Substrat (z.B. Glas), können sich – abhängig von der Schicht – andere Verhältnisse ergeben (z.B. Vergütung optischer Bauteile). Die 4 und 6 nm-Proben zeigen in den $\tan \Psi$ -Spektren eine scharfe Struktur, die deutlich größer als 1 wird und in den Messungen Werte bis zu $\tan \Psi \approx 4$ annehmen konnte. An der Perkolationschwelle ab 8 nm Schichtdicke ändern sich die Verhältnisse wieder. Es ist noch eine Struktur zu sehen, die allerdings deutlich weniger steil und hoch ist als bei den Inselfilmen und wieder Werte unter 1 annimmt.

Diese Spektrenstruktur läßt sich durch die Berechnung eines Systems simulieren, das aus einer homogenen, dünnen Schicht mit typischen optischen Konstanten eines Inselfilmes auf einem halbunendlichen Glassubstrat besteht. Die Eigenschaften des Glassubstrates in dem betreffenden Bereich werden durch eine Absorptionsbande nach den Gleichungen 2.39 bis 2.40 [127] modelliert, die so stark ist, daß in diesem Bereich der Brechungsindex des Glases unter 1 sinkt.

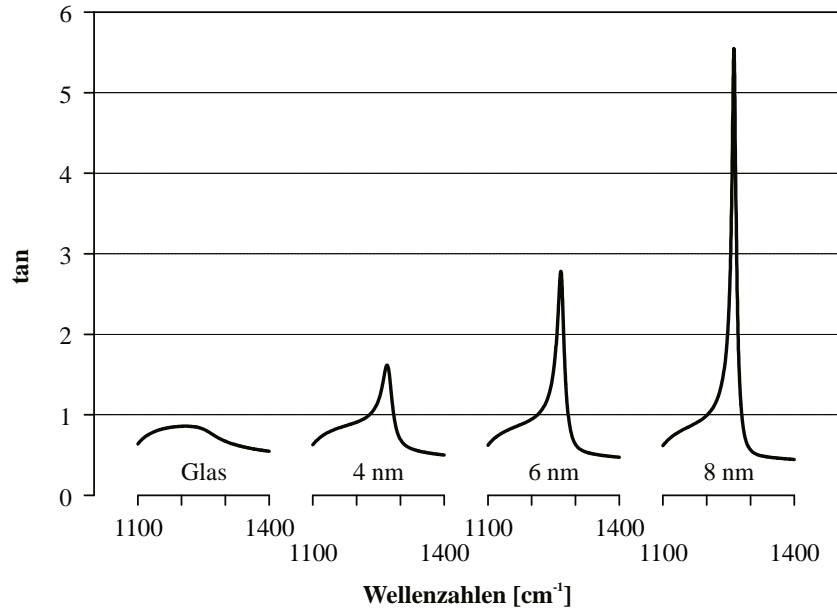


Abb. 2.44: Berechnete $\tan \Psi$ -Spektren des Substrates sowie verschieden dicker Goldfilme auf Glassubstraten im Wellenzahlbereich zwischen 1100 und 1400 cm^{-1} ; optische Konstanten der Schicht und Oszillatorparameter des Substrates: siehe Text

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{F(\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2)}{(\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + (\Gamma\tilde{\nu}^2)} \quad (2.39)$$

$$\varepsilon'' = \frac{F\Gamma\tilde{\nu}}{(\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + (\Gamma\tilde{\nu}^2)} \quad (2.40)$$

Mit einer Oszillatorstärke $F = 5,25 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$, einer Dämpfung $\Gamma = 45 \text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon_{\infty} = 2,1$ als dem Realteil der dielektrischen Funktion für sehr große Wellenzahlen läßt sich bei einer Resonanzfrequenz von $\tilde{\nu}_0 = 1075 \text{ cm}^{-1}$ die Reststrahlenbande des Glases simulieren. Auf diesem Substrat befindet sich ein Film mit $\hat{n} = 6 + 0,75i$. In Abbildung 2.44 sind neben dem Glassubstrat für die drei Schichtdicken $d = 4, 6, 8 \text{ nm}$ die berechneten $\tan \Psi$ -Spektren für die fiktiven Proben zwischen 1100 und 1400 cm^{-1} abgebildet. Wenn diese Schichten Inselfilmeigenschaften hätten (in den Berechnungen wurde nur d variiert), würde demnach die Höhe der Struktur mit der Schichtdicke kontinuierlich zunehmen, auch über $d = 6 \text{ nm}$ hinaus. Den Messungen ist allerdings zu entnehmen (siehe Abbildung 2.43), daß die beobachtete Amplitude nicht kontinuierlich wächst, sondern sich gerade zwischen 6 und 8 nm_E deutlich verringert, da sich auch die optischen Konstanten in der Realität von denen der Inselfilme stark unterscheiden (siehe Abbildung 2.34 auf Seite 70). Zusätzlich ändert sich in diesem Bereich auch die Form der Spektrenstruktur. Von ca. 8 nm_E an zeigen die Schichten zunehmend metallisches Verhalten, was sich

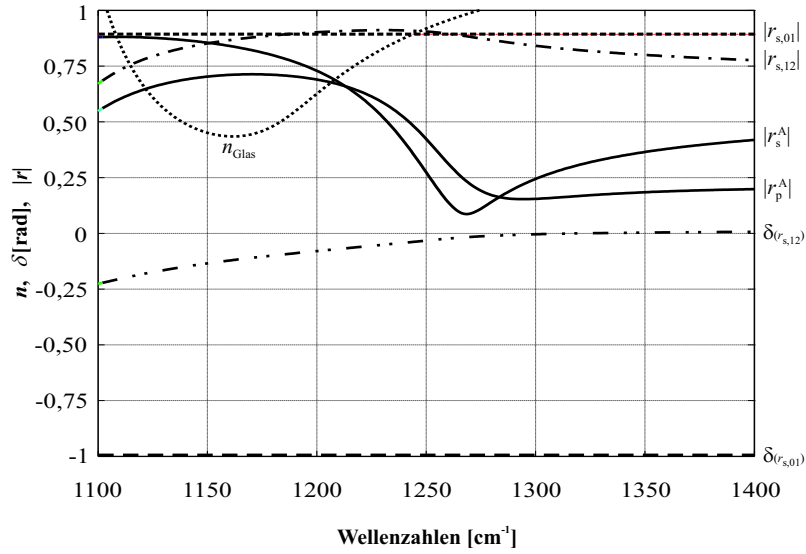


Abb. 2.45: Berechnete Amplituden- und Phasen-Spektren der Fresnel- und Airykoefizienten im Bereich der $\tan\Psi$ -Struktur (Filmparаметer: $\hat{n} = 6 + 0,75i$, $d = 6\text{ nm}$; Substratparameter: $F = 5,25 \cdot 10^5\text{ cm}^{-2}$, $\Gamma = 45\text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_\infty = 2,1$, $\tilde{\nu}_0 = 1075\text{ cm}^{-1}$); auf der y-Achse sind neben dem Brechungsindex von Glas auch die Amplituden der Fresnel- und Airykoefizienten, sowie die in rad angegebenen Phasenverschiebungen der Fresnel- und Airykoefizienten abzulesen.

insbesondere in einer Zunahme der Absorptionsindizes äußert. Wenn passend zu der Schichtdicke von 8 nm auch plausible optische Konstanten aus der Abbildung 2.34 gesucht werden, können auch die veränderten Strukturen der 8 nm-Proben simuliert werden, wie sie in Abbildung 2.18 auf Seite 41 zu sehen sind. An der Spektrenstruktur ist erneut zu sehen, daß die Perkolation der Inseln plötzlich eintritt und dadurch der Inselcharakter der Filme verloren geht.

Aus den in Abbildung 2.45 dargestellten Spektren der einzelnen Amplituden und Phasen der Fresnel- bzw. Airy-Koeffizienten lassen sich die Gründe für die Entstehung dieser Struktur in $\tan\Psi$ ablesen, die mit einem Sprung in Δ korrespondiert (siehe Abbildungen 2.16 und 2.17 auf Seite 40). Diese spektralen Besonderheiten treten innerhalb des Bereichs der möglichen Totalreflexion des Glases gegen Luft auf. Hier sinkt der Brechungsindex des Substrates – bedingt durch den starken Oszillator (Reststrahlenbande) – auf Werte unter 1 (siehe n_{Glas}). Während an der Grenzfläche Luft (0)/Film (1) durch die Reflexion an dem optisch dichteren Medium ein Phasensprung um 180° verursacht wird (siehe $\delta_{r,s,01}$), erleidet die Welle, die an der Grenzfläche Film (1)/Substrat (2) reflektiert wird, durch die Reflexion am optisch dünneren Medium keinen Phasensprung (siehe $\delta_{r,s,12}$). Der durch den zweifachen Durchgang durch die Schicht verursachte Gangunterschied ist im Vergleich zu der Wellenlänge der Strahlung verschwindend gering und macht sich da-

her in der Phasenlage praktisch nicht bemerkbar. Die Gegenphasigkeit der beiden Wellen führt bei der Überlagerung zu destruktiver Interferenz, und da ihre Reflexionskoeffizienten nahezu gleichgroße Amplituden (siehe $|r_{s,01}|$ und $|r_{s,12}|$) besitzen, löschen sie sich in einem schmalen Spektralbereich weitgehend aus. Dabei kommt es zu einem ausgeprägten lokalen Minimum in $|r_s^A|$ im Bereich der Spektrenstruktur mit Werten nahe null.

Auch für die p-Komponente tritt an der Grenzfläche 12 Totalreflexion mit einer Amplitude von $|r_{p,12}| = 0,5$ bei $\tilde{\nu} = 1270 \text{ cm}^{-1}$ auf. Diese übersteigt im Gegensatz zu der s-Komponente deutlich die Reflexion an der Grenzfläche 01 ($|r_{p,01}| = 0,36$), so daß es trotz einer Phasendifferenz von ca. 180° und der damit verbundenen destruktiven Interferenz zwischen $r_{p,12}$ und $r_{p,01}$ nicht zu einer Auslöschung kommt. Stattdessen ist mit ($|r_p^A| = 0,22$) eine nicht unerhebliche Reflexionsamplitude festzustellen. Insgesamt kommt es zu einem Wellenzahlbereich, in dem $|r_s^A|$ kleiner wird als $|r_p^A|$. Die letztere Amplitude zeigt ebenfalls ein lokales Minimum, das im Vergleich zur s-Komponente jedoch schwächer ausgeprägt ist. Durch die auf der Wellenzahlachse gegeneinander verschobenen Minima wird die Schärfe der Struktur in $\tan \Psi$ verursacht.

2.4.4 Goldschichten auf CaF_2

Neben Glas wurde auch CaF_2 als Substrat für die Goldbedampfungen benutzt, weil CaF_2 im Gegensatz zu Glas im betrachteten Frequenzbereich keine Reststrahlenbande oder Absorptionsstrukturen aufweist. Die Reststrahlenbande von CaF_2 liegt bei $35 \mu\text{m}$ bzw. 285 cm^{-1} . Somit zeigt CaF_2 im gesamten Bereich von ca. 1000 bis 4000 cm^{-1} und darüber hinaus Transparenz, so daß auch Transmissionsmessungen möglich sind. Reflexe von der Rückseite, die die Auswertung erschweren würden, wurden bei Reflexionsmessungen wie auf Seite 38 beschrieben verhindert.

Das Aufdampfen der Schichten erfolgte in analoger Weise zu den Glassubstraten. Die Substratreinigung wurde mit organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Üblicherweise wurden mehrere Substrate gleichzeitig im Rezipienten bedampft. Auf den CaF_2 -Substraten wurden fast ausschließlich 6 nm -Filme hergestellt. Zusätzlich wurden zwei 10 und zwei 16 nm -Schichten sowie zwei Schichten mit 20 nm Schichtdicke auf einer ca. $1,5 \text{ nm}$ dicken Chromunterlage als Haftverstärker präpariert. Es wurde erwartet, daß die Ergebnisse der Au-Schichten auf Glas auf die CaF_2 -Substrate übertragen werden konnten.

Die Messungen im IR-Ellipsometer sowie die nachfolgenden Berechnungen der optischen Konstanten wurden analog zu denen der Glassubstrate durchgeführt. Des weiteren wurden die Proben im Probeninnenraum des Spektrometers in Transmission gemessen.

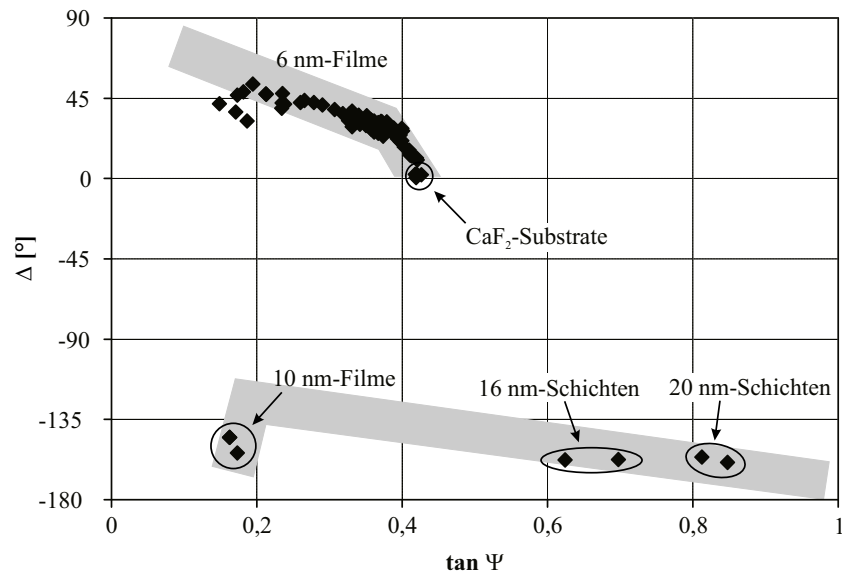


Abb. 2.46: Auftragung von Δ gegen $\tan \Psi$ der Goldfilme auf CaF_2 -Substraten bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$. Die grau unterlegten Flächen zeigt die Wertebereiche der ellipsometrischen Parameter der auf Glas aufgedampften Schichten (siehe Abbildung 2.33 auf Seite 67).

Die $\tan \Psi$ -, Δ -, n - und k -Spektren (nicht abgebildet) der einzelnen Proben sind im Verhalten mit denen der Glassubstratproben vergleichbar. Auffällig ist wieder die spektrale Konstanz dieser Spektren für die 6 nm-Film.

Entnimmt man den Spektren die jeweiligen Werte bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ und trägt sie gegeneinander auf, ergeben sich ebenfalls wieder nahezu identische Diagramme wie bei den Glasproben. Das Δ - $\tan \Psi$ -Diagramm (Abbildung 2.46) ist der Abbildung 2.33 auf Seite 67 für die Gold-auf-Glas-Proben nahezu identisch. Die grau unterlegten Flächen, die die Wertebereiche der Goldschichten auf den Glassubstraten symbolisieren, fallen mit den Wertebereichen der Goldbedampfungen auf CaF_2 -Substraten zusammen. Beim CaF_2 -Substrat beginnend wächst zunächst Δ in stärkerem Maße als $\tan \Psi$, bis bei $\Delta \approx 25^\circ$ und $\tan \Psi \approx 0,4$ die Kurve abknickt und bis $\Delta \approx 50^\circ$ und $\tan \Psi \approx 0,2$ unter stärkerer Abnahme von $\tan \Psi$ in Δ weiterhin ansteigt. Im weiteren Verlauf ist ein Sprung zu den 10 nm-Proben bei $\Delta \approx -150^\circ$ und $\tan \Psi \approx 0,17$ zu beobachten. Das entspricht ebenfalls dem Verhalten der Gold-auf-Glas-Proben, jedoch ist dort wegen der größeren Probenanzahl eine stärkere Variation in diesem Bereich festzustellen. Die ellipsometrischen Parameter der 16 und 20 nm-Gold-auf- CaF_2 -Proben sind mit denen der entsprechenden Gold-auf-Glas-Proben ebenfalls vergleichbar, so daß alles in allem davon ausgegangen werden kann, daß die Prozesse der Schichtbildung auf Glas und CaF_2 weitgehend identisch verlaufen.

Auch im Falle der CaF_2 -Substrate ist eine klare Korrelation zwischen n und k gegeben (Abbildung 2.47). Die Werte lassen sich mit einer logarith-

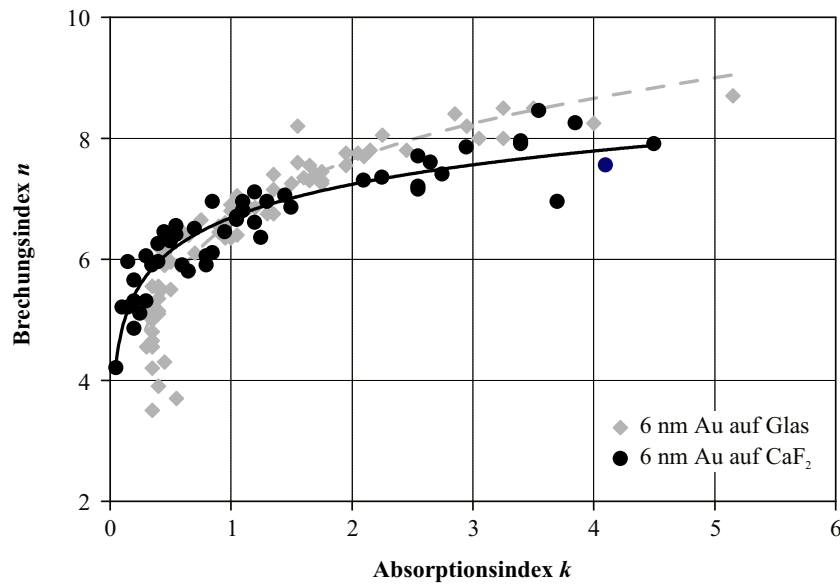


Abb. 2.47: Gemeinsame Darstellung n - k -Werte der Au-Filme auf CaF_2 - bzw. Glassubstraten bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ (siehe auch n - k -Diagramm 2.42 auf Seite 81). Durch beide Probenensemble sind zur Verdeutlichung logarithmische Kurven gelegt worden (siehe Text).

mischen Kurve annähern. Der Korrelationskoeffizient liegt bei $R^2 = 0,86$. Wenn auch die 6 nm-Gold-auf-Glas-Proben mit einer logarithmischen Kurve angenähert werden (gestrichelte Kurve, $R^2 = 0,831$), dann schneiden sich beide Regressionskurven bei $k = 1,1$ und $n = 6,7$.

Es sind mit Glas und CaF_2 zwei verschiedene Substrate mit unterschiedlichen (optischen) Eigenschaften mit Au bedampft worden. Bei der Bildung der Inseln bzw. der Goldschicht ist unter anderem die Oberflächenspannung von Bedeutung (siehe auf Seite 84), während bei der Berechnung der optischen Konstanten aus den ellipsometrischen Spektren auch die optischen Eigenschaften des Substrates wichtig sind. Da sich Glas und CaF_2 in ihren optischen Konstanten (im Bereich außerhalb der Reststrahlenbande des Glases) unterscheiden – wenn auch nicht stark –, führen diese Unterschiede bei gleichen Werten von $\tan \Psi$ und Δ der Proben (siehe Abbildung 2.46) zu unterschiedlichen Ergebnissen in n und k der Schicht.

Die Transmissionsmessungen wurden im Probenraum des Spektrometers durchgeführt. Der Verlauf der Spektren (nicht dargestellt) zeigt dem Lambert-Beerschen-Gesetz entsprechend einen mit zunehmendem Absorptionsindex des Inselfilmes abnehmenden Transmissionsgrad. Bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich eine Transparenz der Inselfilme, die zwischen 60 % und 95 % liegt (Abbildungen 2.48 und 2.49). In der Auftragung T gegen n wird erneut der aus der n - k -Diagramm bekannte Zusammenhang sichtbar. Zunächst ist die Transmission wegen der geringen Absorption in

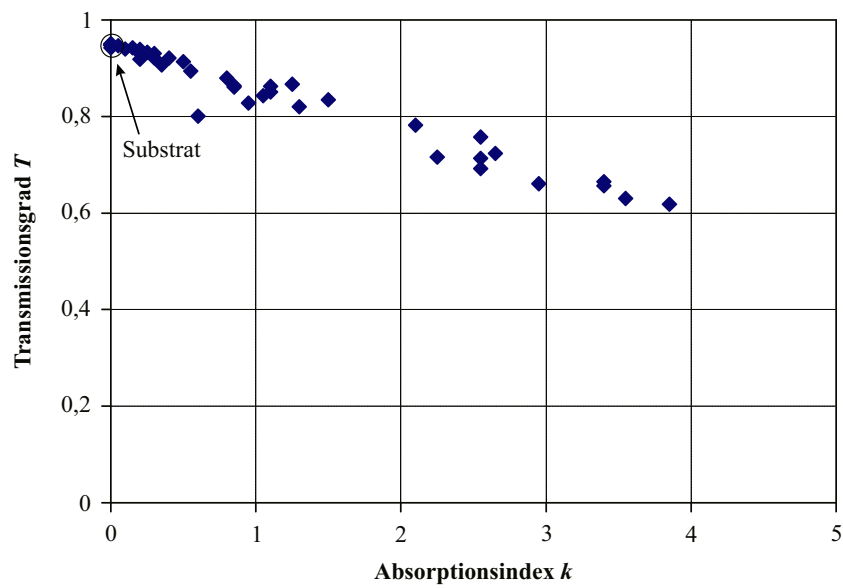


Abb. 2.48: Transmissionsgrad T gegen k der Au-Filme auf CaF_2 bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$

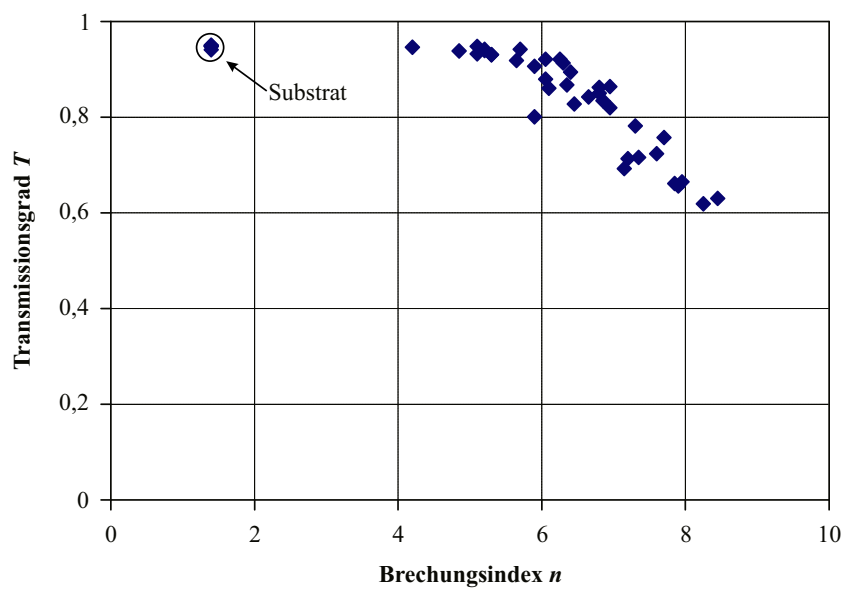


Abb. 2.49: Transmissionsgrad T gegen n der Au-Filme auf CaF_2 bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$

der Schicht (siehe k) konstant, bis die Kurve ab ca. $n = 6$ abknickt und die Transmission in Folge der Zunahme von k abnimmt.

Der Transmissionsgrad läßt sich aus den optischen Konstanten, die aus den Ellipsometrischen Parametern ermittelt worden sind, berechnen. Dabei ist es erforderlich, das Substrat aufgrund seiner großen Dicke von 2 mm inkohärent und den Inselfilm auf dem Substrat kohärent zu berechnen.* Dazu wurde der Transmissionsgrad T_{IF} durch den Inselfilm mit dem Vormedium Luft und dem Substrat CaF_2 nach Airy berechnet. Die optischen Konstanten des Substrates wurden der Literatur entnommen. [115] Im weiteren wurde der transmittierte Strahlungsanteil T_{IF} als einfallender Strahl auf das Substrat betrachtet, wobei das CaF_2 -Substrat in diesem Fall als Schicht auf dem Substrat „Luft“ mit dem Vormedium „Inselfilm“ berechnet wurde. Der inkohärente Transmissionsgrad durch die gesamte Probe errechnet sich zuletzt nach Gleichung 2.41 [127].

$$T_{\text{inkohärent}} = T_{\text{IF}}^2 \frac{T_{12} \exp[-4\pi\tilde{\nu}d \operatorname{Im}(n_1 \cos \varphi_1)]}{1 - R_{01}R_{12} \exp[-4\pi\tilde{\nu}d \operatorname{Im}(n_1 \cos \varphi_1)]} \quad (2.41)$$

Die errechneten Transmissionswerte für die einzelnen Proben weisen überwiegend Abweichungen von den gemessenen Werten im Bereich von $\pm 0,05$ auf. Einige Proben weisen Abweichungen bis zu 0,15 auf, wobei allgemein die Differenzen der berechneten Werte zu den gemessenen mit geringer werdender Transmission zunehmen (siehe Abbildung 2.50).

Calciumfluorid unterscheidet sich demnach in bezug auf die Verwendbarkeit als Substrat für SEIRA-aktive Goldfilme nur unwesentlich von Glas. Die Ellipsometriedaten sind mit denen der Glasproben fast identisch, so daß auch die Einteilung der erzeugten Schichten in dielektrische Filme, Übergangsfilme und Metallschichten übernommen werden kann. Die ermittelten optischen Konstanten zeigen vom Prinzip her den gleichen Verlauf wie bei den Glassubstraten, jedoch befindet sich die Korrelation der Werte der Au-Inselfilme auf CaF_2 in der n - k -Ebene in einer etwas anderen Lage als im Falle der Glassubstrate. Beide überschneiden sich in einem Bereich um $\hat{n} = 6,7 + 1,1i$. Die Transparenz der CaF_2 -Substrate ist im Vergleich zu den Glassubstraten jedoch ein entscheidender Vorteil. Dadurch wird es möglich, Verstärkungsexperimente auch in Transmission bei nur leicht veränderten Eigenschaften der Goldinselfilme durchführen zu können. Das ist für eine zukünftige praktische Anwendung des SEIRA-Effektes aufgrund der einfachen Handhabung sinnvoll.

*Bei der kohärenten Betrachtung stehen die Wellen in einer festen Phasenbeziehung zueinander, so daß sie interferieren und damit phasenrichtig addiert werden müssen. Im inkohärenten Fall stehen die Phasen der betrachteten Wellen nicht mehr in einer festen Phasenbeziehung, so daß nur noch die Intensitäten betrachtet werden und es nicht zu Interferenzerscheinungen kommt. [100]

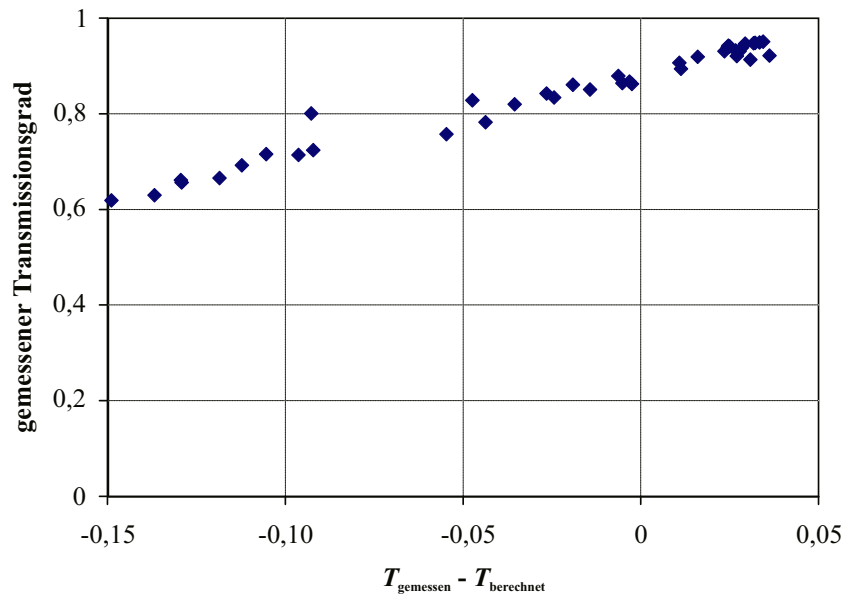


Abb. 2.50: Gemessener Transmissionsgrad der Au-Inselfilme-auf- CaF_2 -Proben bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ gegen die Abweichungen des berechneten Transmissionsgrades von den gemessenen Werten

2.4.5 LB-Filme auf Goldinselfilmen

Die Inselfilme besitzen die Fähigkeit, IR-Absorptionsbanden organischer Materie, mit der die Inseln belegt sind, zu verstärken. Um den Einfluß der optischen Eigenschaften auf die Verstärkungsfaktoren zu untersuchen, wurden einige Inselfilme, die unterschiedliche optische Konstanten besitzen, mit Uranylarachidat- bzw. Stearinsäure-LB-Filmen belegt und gemessen. Theoretische Überlegungen sowie die Vorgehensweise der Beschichtung sind in Kapitel 2.3.7 ab Seite 53 und die Meßmethoden in Kapitel 2.3.3.5 ab Seite 38 beschrieben.

2.4.5.1 Verstärkungsfaktoren der Inselfilme

Aus den gemessenen Proben*- und Vergleichsspektren wurden die $\tan \Psi$ -Signale ausgemessen und deren Höhe berechnet. Da jeweils ein Probenpaar – bestehend aus einem LB-Film auf einem Inselfilm als Inselfilmprobe und einem LB-Film auf dem gleichen Substrat (Glas bzw. CaF_2) als Vergleichsprobe – in demselben Experiment beschichtet worden sind, wird die von den Inselfilmen erzwungene Verstärkung durch die Division der jeweils zusammengehörenden $\tan \Psi$ - bzw. Δ -Spektren der Inselfilmprobe durch die

*In dem Kapitel 2.4.5 ändern sich die Begriffe von „Substrat“ und „Probe“ entsprechend der auf Seite III dargestellten Weise.

der Vergleichsprobe als Faktor erhalten (siehe Kapitel 2.3.7). In den Abbildungen 2.51 und 2.52 sind die direkt aus den $\tan \Psi$ -Spektren mit den Vergleichsproben berechneten Verstärkungen der CH_2 -Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2848 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2918 \text{ cm}^{-1}$ gegen die optischen Konstanten n bzw. k der jeweiligen Inselfilme bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen.

Neben der Methode, die Verstärkung direkt durch den Vergleich der Inselfilmproben mit den Vergleichsproben zu bestimmen, wurde ein weiteres Verfahren unter Zuhilfenahme einer Kalibration angewendet. Dazu wurde die der Amplituden der LB-Filme auf den Inselfilmen vergleichbare Monolagenzahl auf Glas mit Hilfe der ermittelten Geradengleichungen der Regressionsgeraden aus Abbildung 2.32 auf Seite 63 berechnet. Diese Verstärkungswerte wurden in den Abbildungen 2.53 und 2.54 ebenfalls gegen die optischen Konstanten der Inselfilme aufgetragen.

Unabhängig von der betrachteten Schwingung und der gewählten Verstärkungsberechnung zeigen die vier Diagramme das gleiche Erscheinungsbild. Die Verstärkung steigt in Abhängigkeit des Brechungsindex zunächst steil an, erreicht ein Maximum und fällt dann weniger steil wieder ab. In Abhängigkeit des Absorptionsindex hingegen fällt die berechnete Verstärkung kontinuierlich ab. Sie erreicht in der direkten Auswertung eines jeden Probenpaares Werte bis zu $V_{\text{direkt}} = 16$. Im Fall der Auswertung mit Hilfe der Kalibrationsgeraden verschieben sich die Werte. Die maximale Verstärkung beträgt nach diesen Berechnungen $V_{\text{Kalibration}} = 11$.

Obwohl alle LB-Filme mit den jeweils übereinstimmenden Einstellungen an jeweils denselben Maschinen übertragen worden sind, treten doch erhebliche Differenzen bei der Auswertung der ellipsometrisch gemessenen Vergleichsproben auf (siehe Abbildung 2.55). Die Amplituden in $\tan \Psi$ variieren für die symmetrische CH_2 -Valenzschwingung zwischen $1,34 \cdot 10^{-3}$ und $2,65 \cdot 10^{-3}$. Der Mittelwert sämtlicher Proben liegt bei $1,98 \cdot 10^{-3}$ mit einer Standardabweichung von $\sigma = 4,69 \cdot 10^{-4}$, das entspricht 23,6 %. Für die antisymmetrische CH_2 -Valenzschwingung errechnet sich der Mittelwert sämtlicher Messungen zu $3,28 \cdot 10^{-3}$ mit einer Standardabweichung von $\sigma = 5,48 \cdot 10^{-4}$ bzw. 16,7 %. Die Werte schwanken in einem Bereich von $2,22 \cdot 10^{-3}$ bis $4,09 \cdot 10^{-3}$. Diese Variationen kommen zustande durch Unsicherheiten sowohl in der Präparation, der Messung als auch der Auswertung der Spektren.

Die aus den gemessenen Amplituden der Vergleichsproben errechneten Mittelwerte unterscheiden sich nur um ca. 6,5 % von den Werten, die mittels der Regressionsgeraden aus den Multischichtexperimenten auf Glassubstraten ermittelt worden sind (siehe Abbildung 2.32 auf Seite 63). Trägt man die aus den Vergleichsproben ermittelten Werte in die Kalibrationskurve ein, bleibt der Einfluß auf die Geradengleichungen jedoch vernachlässigbar. Die Steigungen der Geraden ändern sich im Fall der antisymmetrischen

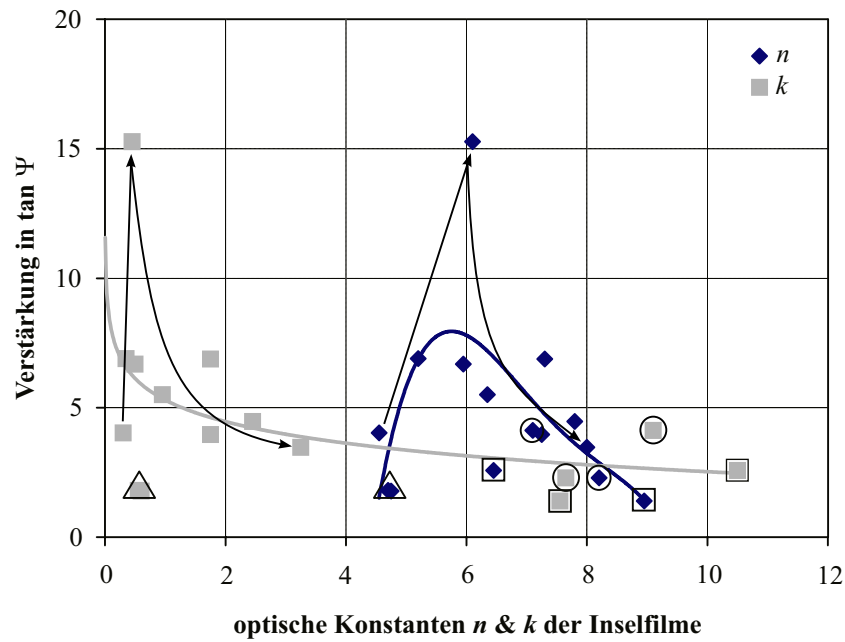


Abb. 2.51: Verstärkung der antisymmetrischen CH_2 -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2918 \text{ cm}^{-1}$ in $\tan \Psi$ gegen n bzw. k der Inselfilme bei 2400 cm^{-1} . *Direkter Vergleich* der Werte von Inselfilmprobe und Vergleichsprobe. Beschreibung der Pfeile und Kurven siehe Text. [\triangle 4 nm-Filme, \square 8 nm-Filme, \circ 10 nm-Filme]

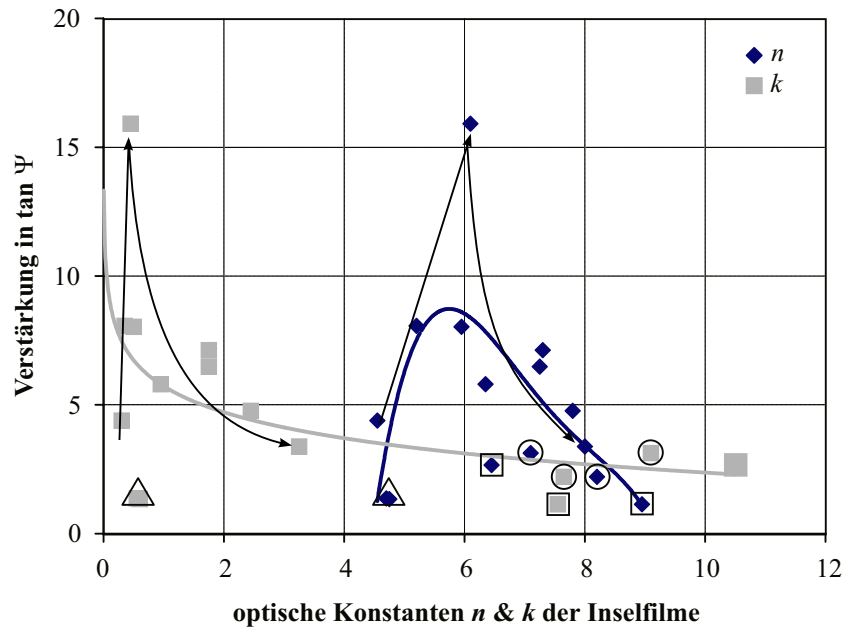


Abb. 2.52: Verstärkung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2848 \text{ cm}^{-1}$ in $\tan \Psi$ gegen n bzw. k der Inselfilme bei 2400 cm^{-1} . *Direkter Vergleich* von Inselfilmprobe und Vergleichsprobe. Beschreibung der Pfeile und Kurven siehe Text. [\triangle 4 nm-Filme, \square 8 nm-Filme, \circ 10 nm-Filme]

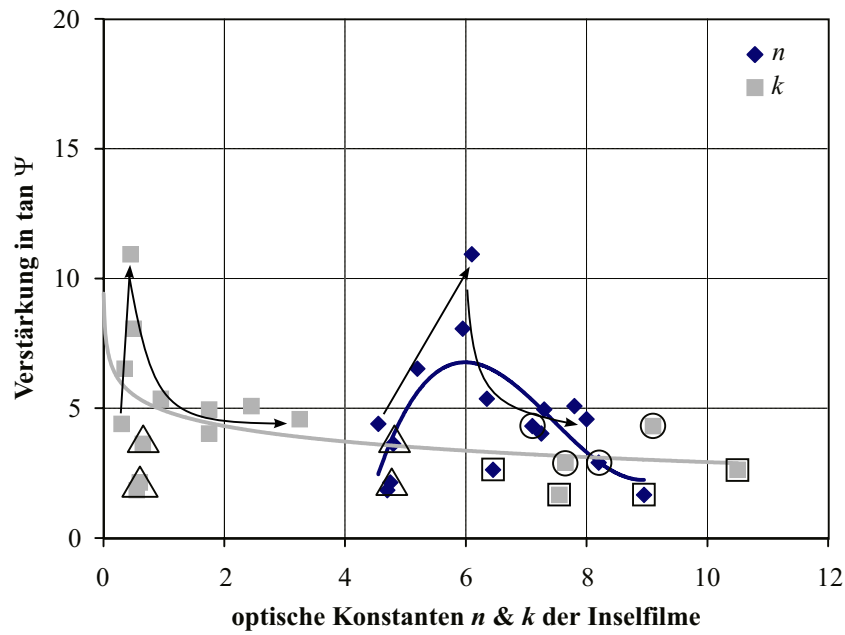


Abb. 2.53: Verstärkung der antisymmetrischen CH_2 -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2918 \text{ cm}^{-1}$ in $\tan \Psi$ gegen n bzw. k der Inselfilme bei 2400 cm^{-1} . Ermittlung der Verstärkung durch *Kalibration*. Beschreibung der Pfeile und Kurven siehe Text. [\triangle 4 nm-Filme, \square 8 nm-Filme, \circ 10 nm-Filme]

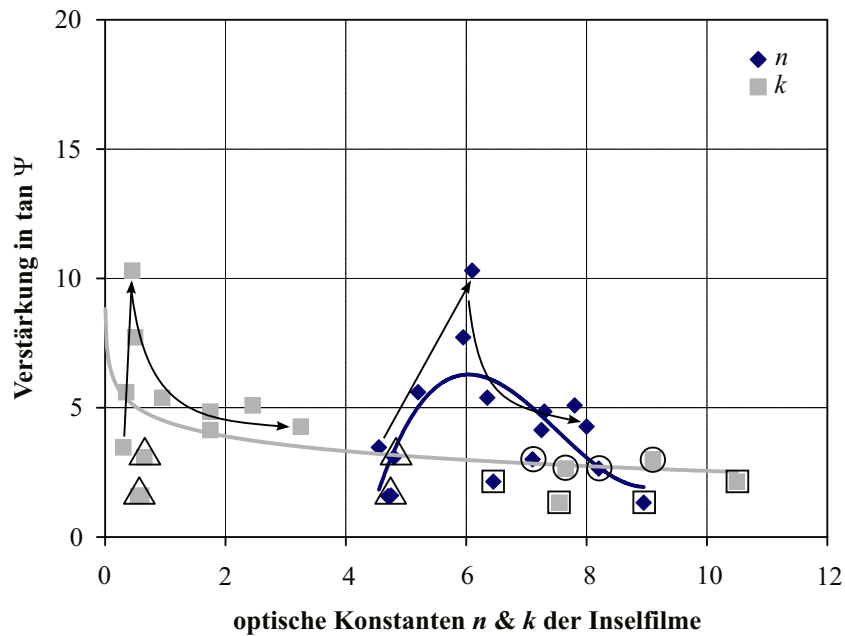


Abb. 2.54: Verstärkung der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2848 \text{ cm}^{-1}$ in $\tan \Psi$ gegen n bzw. k der Inselfilme bei 2400 cm^{-1} . Ermittlung der Verstärkung durch *Kalibration*. Beschreibung der Pfeile und Kurven siehe Text. [\triangle 4 nm-Filme, \square 8 nm-Filme, \circ 10 nm-Filme]

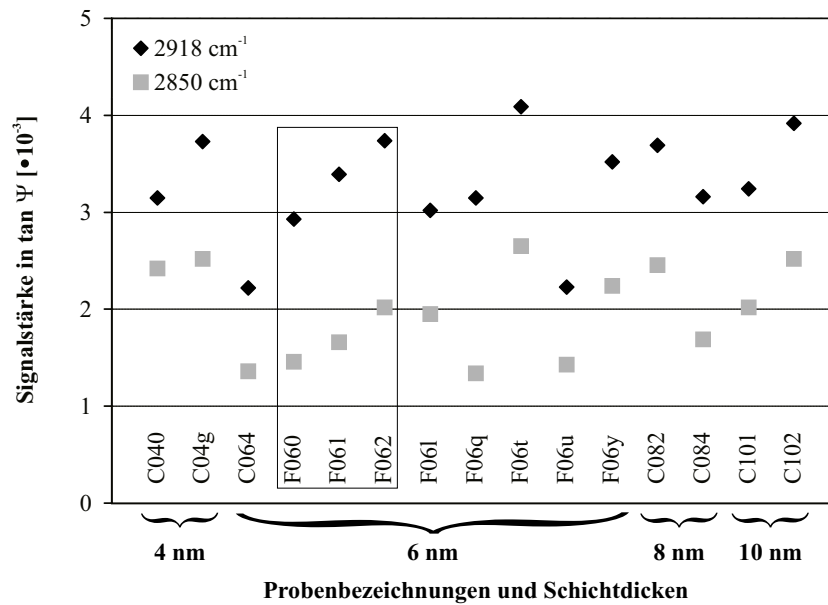


Abb. 2.55: $\tan \Psi$ -Amplituden der ausgewerteten LB-Vergleichsproben. Die umrandeten Werte entstammen den Stearinsäure-LB-Filmen.

CH_2 -Streckschwingung um $-3,7 \cdot 10^{-6}$ und im Fall der symmetrischen CH_2 -Streckschwingung um $+4 \cdot 10^{-6}$. In Abbildung 2.32 sind sämtliche Werte eingezeichnet. Aus den Kalibrationsgeraden läßt sich für eine Monolage eine Amplitude von $2,12 \cdot 10^{-3}$ für die symmetrische und $3,07 \cdot 10^{-3}$ für die anti-symmetrische CH_2 -Streckschwingung ablesen. Mit diesen Angaben wurden die Verstärkungen in den Abbildungen 2.53 und 2.54 errechnet.

Da in diesen Diagrammen nicht zwischen den drei Stearinsäure-LB-Filmen und den Uranylarachidat-LB-Filmen differenziert wurde, muß insbesondere bei der Verstärkungsberechnung mittels der Uranylarachidat-Kalibrationsgeraden geprüft werden, ob diese Gleichbehandlung zulässig ist oder zu Verfälschungen der Ergebnisse führen kann. Die Stearinsäure besitzt im Vergleich zur Arachinsäure zwei CH_2 -Gruppen weniger. Daher sollte eine geringere Extinktion erwartet werden. In den jeweiligen LB-Filmen erzwingt das Uranylkation als Gegenion zu den deprotonierten Arachinsäuremolekülen aufgrund seiner Größe eine Aufweitung der Abstände zwischen zwei Arachidatanionen, die sich an ein Uranylkation binden. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse läßt sich der Abstand der nächsten Nachbarn in einem Uranylarachidat-LB-Film auf ca. 0,42 – 0,55 nm bestimmen. [116] Durch die etwas engere Packung der Stearinsäuremoleküle im LB-Film können sie eine etwas stärkere Extinktion erzeugen, als wenn sie sich in einer aufgeweiteten Packungsdichte wie die Uranylarachidatmoleküle befänden. Unterschiede, die sich durch die Anzahl der CH_2 -Gruppen und die Symmetrie innerhalb der verschiedenen Filme ergeben, können sich gegenseitig aufheben, so daß die Stearinsäure mit den Uranylarachidat-Kalibrationsgeraden ausgewertet werden können. Bei der Auswertung der Vergleichsproben fällt zudem in Über-

einstimmung mit den vorgenannten Überlegungen auf, daß sich sämtliche Werte der Stearinsäure-LB-Filme (F060, F061, F062; siehe Abbildung 2.55) im mittleren Bereich der Variation der Gesamtpopulation der LB-Filme befinden .

In die Diagramme 2.51 bis 2.54 auf den Seiten 96 bis 97 wurden Regressionskurven eingezeichnet. Die Werte V über n wurden mit Polynomen dritten (für Kalibration) bzw. vierten Grades (für direkten Vergleich) und die Werte V über k mit logarithmischen Kurven am besten angenähert. In diese Diagramme sind neben den LB-Filmen auf 6 nm-Inselfilmen auch die LB-Filme auf 4 nm-Inselfilmen sowie die Ergebnisse der LB-Filme auf zwei 8 und zwei 10 nm-Filmen integriert. Von den drei 4 nm-Inselfilmen ist eine Vergleichsprobe nicht auswertbar. Somit ist die direkte Verstärkungsberechnung für diesen einen Film nicht möglich. In den entsprechenden Diagrammen sind daher nur zwei 4 nm-Proben eingezeichnet. Eine Auswertung mittels der Kalibration ist jedoch möglich, so daß in diesen Diagrammen alle drei Inselfilmproben eingezeichnet sind.

Daß die Verstärkung nicht bei allen Inselfilmen gleichermaßen auftritt, ist aus diesen Diagrammen klar ersichtlich. In den Kurven V über n sind deutliche Maxima im Bereich zwischen $n = 5,5$ und $n = 6$ zu sehen. In den Kurven V über k sind die Verstärkungen immer dann am höchsten, je kleiner k ist. Die Probe mit der maximalen Verstärkung von 16 bzw. 11 (je nach Berechnung) besitzt optische Konstanten von $\hat{n} = 6,1 + 0,45i$ bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$. Diese Probe liegt in dem Bereich des Knickes der n - k -Korrelation in Abbildung 2.56 (siehe auch Abbildung 2.42 auf Seite 81). In Kapitel 2.4.2 wurde das Verhalten der n - k -Werte der Inselfilme beschrieben, wobei sich herausstellte, daß die Inselfilme in zwei Gruppen eingeteilt werden können. In der ersten Gruppe steigt der Brechungsindex bei nahezu konstantem, kleinem Absorptionsindex steil an. In der zweiten Gruppe steigt k stark an bei nur noch leicht ansteigendem n . Genau im Übergang der beiden Inselfilmpopulationen ist die maximale Verstärkung zu beobachten, da hier der Brechungsindex möglichst groß und der Absorptionsindex noch klein ist. In der Abbildung 2.56 sind in der Schar der 6 nm-Inselfilme die n - k -Wertepaare der 6 nm-Inselfilme gekennzeichnet, die mit LB-Filmen belegt und deren Verstärkungsfaktoren ermittelt worden sind. Bei genauem Vergleich der Diagramme 2.51 bis 2.54 einerseits und 2.56 andererseits zeigt sich, daß bei einem kleinen k von $\leq 0,5$ mit Zunahme des Brechungsindex die Verstärkung stark anwächst. Zwar geht mit der Zunahme von n auch eine geringe Zunahme von k einher, jedoch überwiegt der Einfluß von n gegenüber dem von k . In den Diagrammen ist dieser Zusammenhang durch die steil aufsteigenden Pfeile gekennzeichnet.

In der zweiten Gruppe mit $k > 0,5$ und $n > 6$ fällt mit anwachsendem k die Verstärkung ab, jedoch weniger steil als der Anstieg in der er-

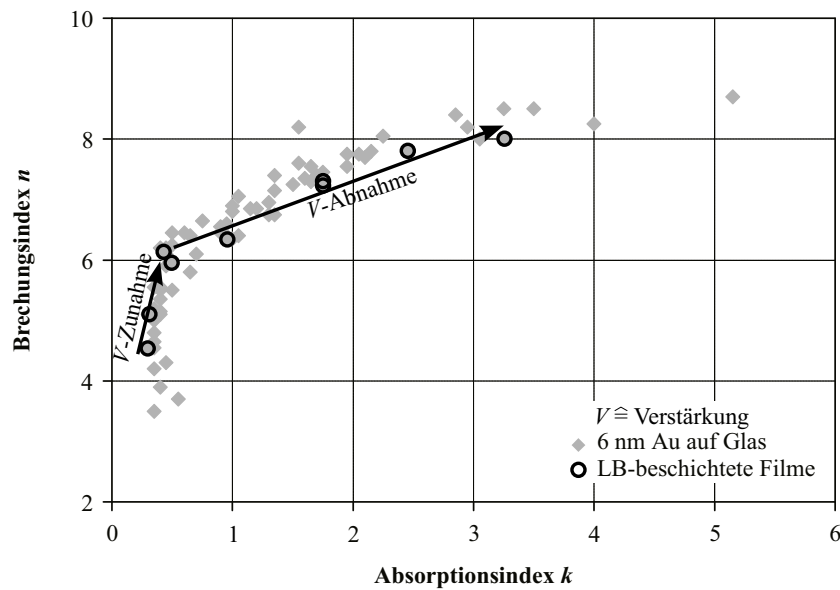


Abb. 2.56: In der n - k -Korrelation der 6 nm-Inselfilme (siehe auch Abbildung 2.42 auf Seite 81) sind die Wertepaare der 6 nm-Inselfilme mit einem Kreis gekennzeichnet, die mit einem LB-Film beschichtet und deren Verstärkungsfaktoren berechnet worden sind. Die eingezeichneten Pfeile symbolisieren die Verstärkungszunahme bzw. -abnahme

sten Inselfilmgruppe. Die Pfeile in den Abbildungen verdeutlichen diesen Zusammenhang speziell für die 6 nm-Inselfilme. Aus der vorherigen Überlegung kann gefolgert werden, daß hier zwar die Verstärkung infolge des anwachsenden Brechungsindex weiter zunimmt, der insgesamt Abfall aber auf den Einfluß des Absorptionsindex zurückgeht. Es findet eine starke Überkompensation der positiven Wirkung des Brechungsindex durch die destruktive Wirkung des Absorptionsindex statt. Für die Bewertung der Verstärkungsfaktoren ist daher immer die Kombination aus n und k zu beachten, weil sie gegeneinander agieren.

2.4.5.2 Verstärkungsbewertung und E -Feld auf der Substratoberfläche

Zur Berechnung der Verstärkung wurden in dieser Arbeit die Inselfilme mit Glas als dielektrischem Substrat verglichen und nicht, wie vielfach in der Literatur beschrieben, mit Massivmetall (siehe Kapitel 1.1). Abhängig von der Präparationsmethode der organischen Schichten ist oftmals keine andere Möglichkeit gegeben, insbesondere bei selbst aggregierenden Monolagen, als Metallsubstrat zu verwenden. Aber bereits in den Kapiteln 2.4.1 und 2.4.2 wurde eingehend dargelegt, daß die Inselfilme in einem hohen Maß eher dielektrischen Charakter besitzen und damit in ihren Eigenschaften dem Glas ähnlicher sind als dem massiven Gold. Daher ist zu erwarten, daß sich sowohl die Spektren als auch die berechnete Verstärkung in Abhängigkeit der

Vergleichssubstrate unterscheiden. Mit der LB-Technik wurde eine Präparationsmethode verwandt, die es gestattet, auf unterschiedliche Substrate nahezu identische Filme zu übertragen. In diesem Kapitel wird die These, daß die Eigenschaften der Inselfilme dem Glas ähnlicher sind als dem Metall, durch weitere Argumente gestützt, die sich aus der Auswertung und Interpretation von Fettsäure-LB-Filmen auf verschiedenen Trägermaterialien sowie einigen theoretischen Überlegungen ergeben.

Mit den 4 und 6 nm-Inselfilmen, den 8 und 10 nm-Filmen des Übergangsbereichs und den 40 nm-Massivmetallschichten sind Proben aus allen drei bereits beschriebenen Kategorien mit LB-Filmen beschichtet worden. Als Basis für die Beschreibungen dienen die 6 nm-Inselfilme, da sie die größte Signalverstärkung verursachen. Aus den Abbildungen 2.51 bis 2.54 auf den Seiten 96 bis 97 ist ersichtlich, daß sich die 4 nm-Inselfilmproben als Inselfilme nahtlos in den Verlauf der 6 nm-Inselfilme einfügen. Die optischen Konstanten n und k besitzen beide kleine Werte, so daß entsprechend den Überlegungen aus Kapitel 2.4.5.1 auch die Verstärkung niedrig ist.

Die 8 und 10 nm-Filme sind als Proben des Übergangsbereichs zwischen dielektrischen Filmen und metallischen Schichten gesondert zu betrachten. Zwar fügen sich ihre niedrigen Verstärkungsfaktoren bei den entsprechend hohen Werten der optischen Konstanten in die Kurven der Abbildungen 2.51 bis 2.54 ein und bestätigen damit den Gesamtverlauf. Andererseits muß beachtet werden, daß sie in einigen Parametern schon deutlich metallisches Verhalten zeigen. Diese Ambivalenz wurde in Kapitel 2.4.1 ausführlich beschrieben. Daraus ergibt sich, daß mit zunehmender Entfernung vom dielektrischen Zustand in die Bewertung der Spektren und Ergebnisse die Anisotropie des elektrischen Feldes auf der Probenoberfläche, d.h. die Richtung der elektrischen Feldkomponenten relativ zur Ausrichtung der Moleküle mit einbezogen werden muß. Dabei ist insbesondere zu betrachten, welche Übergangsdipolmomente der verschiedenen Schwingungen durch die Strahlung wie stark angeregt werden.

Besonders stark ist die Anisotropie bei den 40 nm-Schichten ausgeprägt. Nach der Oberflächenauswahlregel [52, 58] können bei der Spektroskopie auf Metallflächen nur Schwingungen angeregt werden, deren aus der Schwingung resultierende Dipolmomentänderung eine Komponente besitzt, die senkrecht zur Metalloberfläche schwingt. Nur die senkrecht zur Metalloberfläche stehende Komponente trägt zum Spektrum bei. Messungen der reinen Metallschicht einer 40 nm-Schicht ohne organische Beschichtung ergeben optische Konstanten, die den Literaturwerten [114] reinen Goldes von $n = 2,8$ und $k = 25,4$ nahe kommen. Die nach den Fresnel- und Airy-Gleichungen berechneten Phasenverschiebungen für die parallele und senkrechte Polarisationsrichtung ergeben unter 70° -Inzidenz für den reflektierten im Vergleich zum einfallenden Strahl Werte von $\delta_s = -178,5^\circ$ und $\delta_p = 12,3^\circ$. Daraus folgt,

Tab. 2.3: E -Feldstärken für Glassubstrat, einen typischen Inselfilm, einen Film des Übergangsbereichs und eine 40 nm-Goldschicht; berechnet nach den Gleichungen 2.45 bis 2.47 auf der nächsten Seite; Polarisationswinkel $\alpha = 45^\circ$, Einfallswinkel $\varphi_0 = 70^\circ$, über eine Phasenperiode $\vartheta = 0 \dots 2\pi$ der einfallenden Welle auf der Substratoberfläche gemittelte Werte, E -Feldstärke der einfallenden Welle $E_0 = 1$

	optische Konstanten	Goldschichtdicke	E_s	E_p^\parallel	E_p^\perp
Glassubstrat	$n = 1,4$	–	0,248	0,208	0,368
Goldinselfilm	$\hat{n} = 7 + 1i$	$d = 6 \text{ nm}$	0,218	0,201	0,390
Übergangsfilm	$\hat{n} = 7,1 + 9,1i$	$d_E = 9,75 \text{ nm}$	0,103	0,149	0,532
Goldschicht	$\hat{n} = 4,6 + 27,6i$	$d = 40 \text{ nm}$	0,013	0,037	0,912

daß sich aufgrund der destruktiven Interferenz zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl die senkrecht zur Einfallsebene stehende Polarisationskomponente fast vollständig auslöscht. Die parallele Komponente ist davon nicht betroffen und bleibt faktisch nicht nur als einzige übrig, sondern wird durch die Interferenz zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl noch verstärkt.

Die Amplituden der symmetrischen und antisymmetrischen CH_2 -Streckschwingungen der LB-Filme auf dieser 40 nm-Schicht sind so gering, daß es im Vergleich zu den LB-Filmen auf Glas mit Faktoren von $V_{40 \text{ nm}} = 0,18_{\nu_s} \dots 0,28_{\nu_{as}}$ zu einer Schwächung der Banden auf ein Viertel bis ein Fünftel bezogen auf die über die Kalibration ermittelten Werte einer Monolage kommt. Wenn ebenfalls verglichen mit LB-Filmen auf Glas die Signale der LB-Filme auf Inselfilmen um das 16-fache (oder 11-fache) verstärkt werden, bedeutet das andersherum, daß ein Vergleich der LB-Filme auf den Inselfilmen mit den LB-Filmen auf massiven Goldschichten zu einer Verstärkung von ca. $V = 80$ führen würde. Das entspricht der vier- bis fünffach höheren Verstärkung als bei einem Vergleich der LB-Filme auf den Inselfilmen mit LB-Filmen auf Glas. Verstärkungen dieser Höhe sind vielfach publiziert worden. [174, 175, siehe auch Kapitel 1.1]

Anhand der Stärken der nach den Gleichungen 2.45 bis 2.47 auf der nachfolgenden Seite berechneten elektrischen Feldvektoren läßt sich die Situation auf den Oberflächen der verschiedenen Materialien in Abbildung 2.57 auf Seite 104 demonstrieren. Der Inselfilm und das Glassubstrat unterscheiden sich in der Darstellung nur unwesentlich voneinander, während die Goldschicht eine völlig andere Charakteristik besitzt. Inselfilm und Glassubstrat sind typische Dielektrika, die die Anregung sämtlicher Schwingungen in einem auf der Oberfläche befindlichen Molekül zulassen. Im Gegensatz dazu demonstriert die Abbildung 2.57 in Kombination mit der Tabelle 2.3 die Oberflächenauswahlregel für die Goldschicht. Es existiert nahezu allein die senkrecht auf

Berechnung der Komponenten der elektrischen Feldstärke [58]:

Die Feldstärke des einfallenden Strahles an der Oberfläche einer Probe errechnet sich nach Gleichung 2.42, die des reflektierten Strahles nach Gleichung 2.43. [58] Durch die Überlagerung der beiden Feldvektoren ergibt sich die resultierende Feldstärke direkt auf der Oberfläche aus Gleichung 2.44.

$$E_{\text{einfallend}} = E_0 \sin \vartheta \quad (2.42)$$

$$E_{\text{reflektiert}} = E_0 |r| \sin(\vartheta + \delta_r) \quad (2.43)$$

$$E_{\text{Oberfläche}} = E_0 [\sin \vartheta + |r| \sin(\vartheta + \delta_r)] \quad (2.44)$$

E_0 ist die Ausgangsfeldstärke. Die Reflexionskoeffizienten r können je nach Einzelfall die Fresnel- oder – bei Vorhandensein eines Schichtsystems – die Airykoeffizienten sein. Die Größe ϑ ist die Phasenlage, die die einfallende Welle beim Auftreffen auf die Oberfläche besitzen soll. Damit entspricht ϑ dem Term ωt aus der Wellengleichung zu einem beliebigen Zeitpunkt. Die mittleren Beträge der Feldstärken erhält man, indem die Felder für eine gesamte Phasenperiode von $\vartheta = 0 \dots 2\pi$ berechnet und aus den Beträgen der Mittelwert gebildet wird. Um durch die einfallende Strahlung alle Raumrichtungen gleichzeitig anzusprechen, wurde eine lineare Polarisierung mit einem Polarisationswinkel von $\alpha = 45^\circ$ zur Einfallsebene gewählt. Wenn der Betrag der Stärke des elektrischen Feldvektors des einfallenden Strahles 1 ist, reduziert sich für jede betrachtete Raumrichtung – definiert durch die Materialoberfläche muß für jede Raumrichtung eine Komponente in Abhängigkeit der p- bzw. s-Komponente der Polarisierung berechnet werden – die Ausgangsfeldstärke um den Betrag $\sin \alpha$ für die s-Komponente und um $\cos \alpha$ für die beiden p-Komponenten, die senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Für die p-Komponenten ist zusätzlich noch der Einfallswinkel φ_0 von Bedeutung. Entsprechend den Experimenten wurde $\varphi_0 = 70^\circ$ gewählt. Insgesamt errechnen sich die drei Feldstärken E_s (s-Komponente parallel zur Oberfläche), E_p^{\parallel} (p-Komponente parallel zur Oberfläche) und E_p^{\perp} (p-Komponente senkrecht zur Oberfläche) nach den Gleichungen 2.45 bis 2.47.

$$E_s = \sin \alpha \cdot E_0 \cdot [\sin \vartheta + |r_s| \sin(\vartheta + \delta_{r_s})] \quad (2.45)$$

$$E_p^{\parallel} = \cos \alpha \cdot E_0 \cdot \cos \varphi_0 \cdot [\sin \vartheta + |r_p| \sin(\vartheta + \delta_{r_p})] \quad (2.46)$$

$$E_p^{\perp} = \cos \alpha \cdot E_0 \cdot \sin \varphi_0 \cdot [\sin \vartheta + |r_p| \sin(\vartheta + \delta_{r_p})] \quad (2.47)$$

In Abbildung 2.57 sind jeweils die drei berechneten, über eine Phasenperiode gemittelten E -Feldkomponenten für die drei verwendeten Trägermaterialien massives Gold, Glas und Inselfilm dargestellt. Die dazugehörigen Parameter sowie die Werte für einen, in dieser Abbildung nicht dargestellten Übergangsfilm sind in der Tabelle 2.3 zusammengestellt. Die rechteckige Grundfläche symbolisiert die Substratoberfläche.

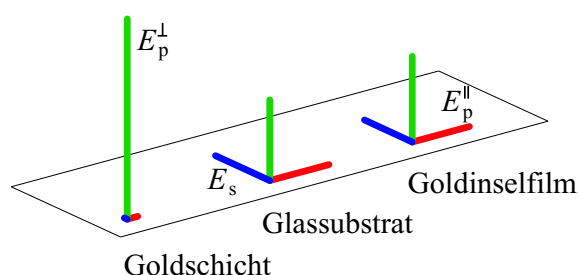


Abb. 2.57: E -Feldkomponenten für eine 40 nm-Goldschicht, ein Glassubstrat mit $n = 1,4$ und einen typischen Inselfilm mit $d = 6$ nm und $\hat{n} = 7 + 1i$ (entsprechend der Darstellung der elliptischen Polarisierung in Abbildung 2.12 und 2.13 auf den Seiten 34 bis 35). Die Grundfläche stellt die Substratoberfläche dar.

der Oberfläche stehende E -Feldkomponente, die noch verstärkt wird. Die beiden parallel zur Oberfläche liegenden Komponenten hingegen sind fast vollständig ausgelöscht. Für sämtliche aufgedampften Goldschichten auf den Glassubstraten wurden die einzelnen E -Feldkomponenten berechnet. In den Diagrammen der Abbildung 2.58 auf der nachfolgenden Seite sind die optischen Konstanten über den einzelnen E -Feldkomponenten aufgetragen. In Abbildung 2.59 sind die Einzelkomponenten kombiniert als E -Feldvektoren gegen die drei Einzelkomponenten dargestellt. In Abhängigkeit der optischen Konstanten ist zu sehen, daß mit zunehmendem metallischen Charakter der Filme (d.h. mit wachsendem k) einzig E_p^\perp zunimmt, während E_p^\parallel und E_s steil gegen null tendieren. Der resultierende elektrische Feldvektor auf der Oberfläche verändert sich mit zunehmendem Metallcharakter der Schicht und ändert seine Richtung. In Abbildung 2.59 ist zu sehen, daß sowohl der Betrag zunimmt als auch der Vektor sich in Richtung der E_p^\perp -Komponente dreht, bis er fast nur noch diese Komponente beinhaltet.

Die stärksten Banden in den Spektren der LB-Filme werden üblicherweise von den symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppen verursacht. Die elektrischen Dipolmomente dieser Schwingungen liegen parallel zur Substratoberfläche und dürften in der Reflexionsspektroskopie gar nicht angeregt werden, wenn die Moleküle vollständig aufrecht auf die Oberfläche massiver Goldschichten übertragen worden wären.

Es ist bekannt, daß die Moleküle in LB-Filmen im Gleichgewichtszustand nicht vollständig aufrecht stehen, sondern vielmehr etwas geneigt sind. Peñacorada et al. [116] haben mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse die Doppelschichtabstände für die beiden Kristallstrukturen der Uranylarachidat-LB-Filme zu $d_A = 5,1$ nm bzw. $d_B = 4,8$ nm ermittelt. (Dabei entsprechen die Indizes „A“ und „B“ verschiedenen Kristallstrukturen.) Die tatsächliche Länge des Moleküls ist wegen der Ionenbindung und des Uranylions schwer abzuschätzen, muß jedoch für eine Berechnung des Neigungswinkels der Moleküle aus diesen Angaben genau bekannt sein. Schon eine Längenabweichung

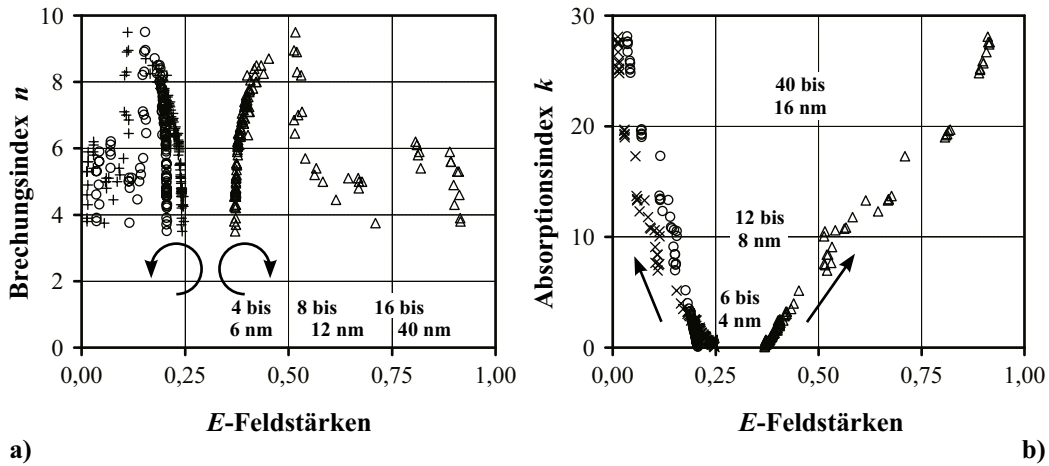


Abb. 2.58: Die optischen Konstanten n (a) bzw. k (b) über den E -Feldkomponenten der aufgedampften Goldschichten auf Glassubstraten bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$. Einfallswinkel $\varphi_0 = 70^\circ$. \triangle : E_p^\perp ; \circ : E_p^\parallel ; \times : E_s . Die Pfeile symbolisieren die entgegengesetzte Richtung der Veränderung (Zunahme bzw. Abnahme) der E -Feldkomponenten mit zunehmender Schichtdicke d bzw. entsprechender optischer Konstanten.

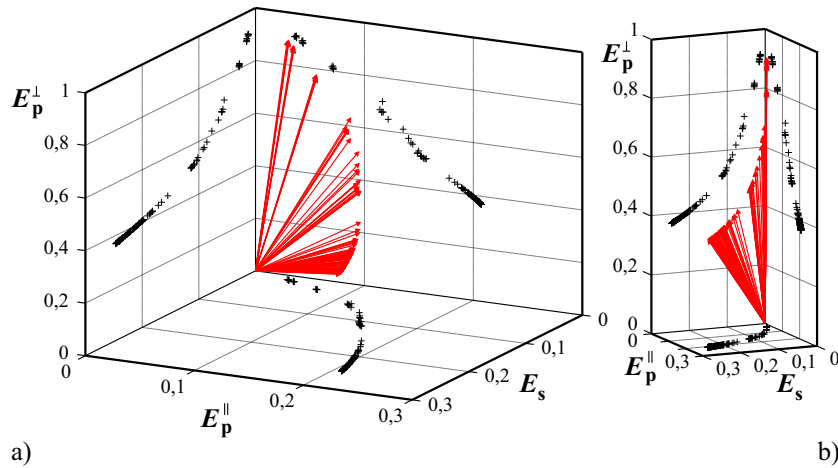


Abb. 2.59: E -Feldvektoren (Pfeile) für die Goldinselfilme, die Goldfilme des Übergangsbereichs sowie die massiven Goldschichten (alle auf Glas). Auf die Seitenwände der Diagramme sind die Werte der Vektorspitzen projiziert. Die E_p^\parallel - E_s -Ebene symbolisiert gleichzeitig die Substratoberfläche, die E_p^\parallel - E_p^\perp -Ebene entspricht der Einfallsebene der Strahlung. In Diagramm (a) sind die E_p^\parallel - und die E_s -Achsen gestreckt dargestellt, so daß das Abschätzen der Werte erleichtert wird. In Diagramm (b) sind die Achsen perspektivisch auf einander abgestimmt.

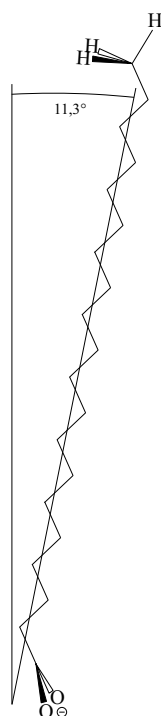


Abb. 2.60: Arachidatanion in all-trans-Konfiguration. Die C-Kette ist um einen Winkel von $11,3^\circ$ gekippt.

von 0,1 nm ergibt erhebliche Veränderung des Neigungswinkels. Wird das Molekül mit einer Gesamtlänge von 2,6 nm angenommen, ergibt sich für die beiden Kristallstrukturen ein Neigungswinkel von $11,3^\circ$ bzw. $22,6^\circ$ (Abbildung 2.60). Sang Jung Ahn et al. [2] haben Arachinsäure sowohl als selbst aggregierende Monolage als auch als LB-Monolage auf massiven Silbersubstraten präpariert, um vergleichende Untersuchungen durchführen zu können. Der Unterschied zum Goldsubstrat besteht darin, daß Carbonsäuren in Anwesenheit von Silber Silbercarboxylate bilden, während sie auf Goldoberflächen undissoziiert vorliegen. Daher liegen die LB-Filme auf dem Silbersubstrat aus übertragener Arachinsäure und auf den für diese Arbeit verwendeten Goldsubstraten aus übertragenem Uranylarachidat als Salze vor, so daß sie somit weitgehend identisch und in vergleichbarem Zustand sein werden. Sang Jung Ahn et al. schließen aus ihren IR-Spektren, daß die aliphatische Kette des Silberarachidates um ca. $3,5^\circ$ in der Weise gekippt ist, daß die Carboxylatgruppe sich aufrichtet. Aufgrund der Neigung erhalten sämtliche möglichen Schwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen Komponenten senkrecht zur Substratoberfläche und können somit auch auf massiven Metallschichten angeregt werden. Die große Anzahl an CH_2 -Gruppen in jedem Molekül läßt diese Valenzschwingungen im Spektrum erscheinen. Die Normalschwingungen der CH_3 -Gruppe besitzen ohnehin eine starke Komponente in z-Richtung.

Ein Vergleich von Form und Stärke der Signale der Valenzschwingungen von CH_2 - und CH_3 -Gruppen auf Inselfilmen und Glas in Abbildung 2.61 ei-

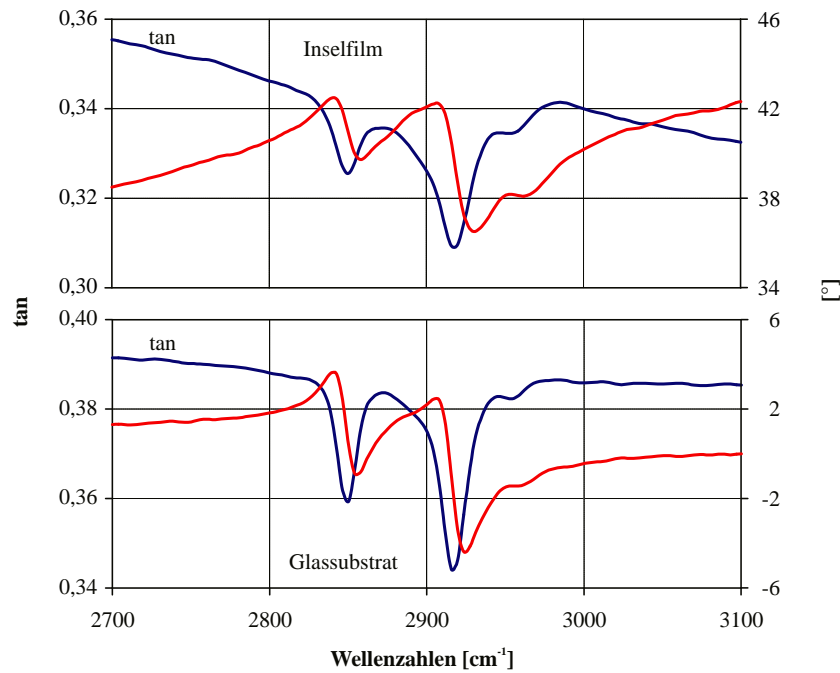


Abb. 2.61: $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren im Bereich der CH_2 -, CH_3 - Valenzschwingungen des LB-beschichteten Inselfilmes A068 (oben) und einer 13-fachen LB-Multilage auf Glas (unten).

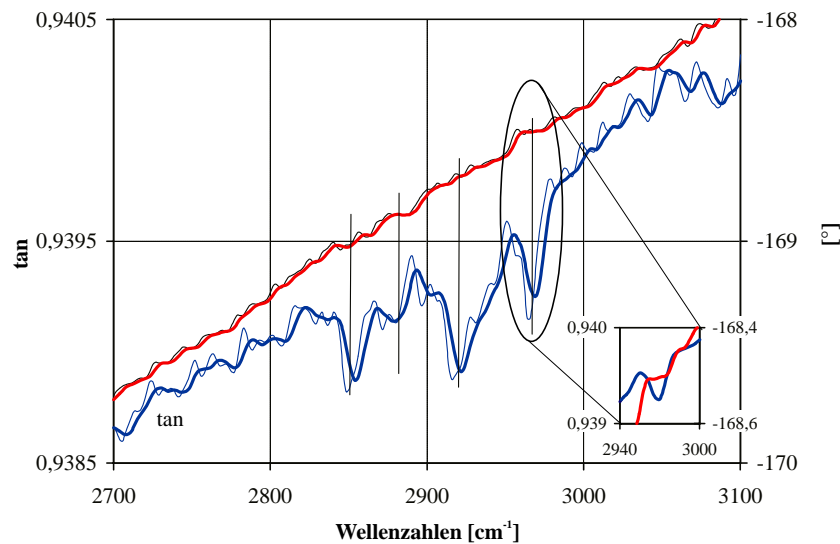


Abb. 2.62: Spektren eines LB-Filmes auf einer massiven Goldschicht im Bereich der CH_2 -, CH_3 -Valenzschwingungen. Dünne Kurven: Meßdaten, dicke Kurven: gleitender Mittelwert über 5 Punkte zur Rauschunterdrückung. Die Signale werden deutlicher, jedoch werden Schwingungsbanden verzerrt und deren Schwerpunkte zu größeren Wellenzahlen verschoben.

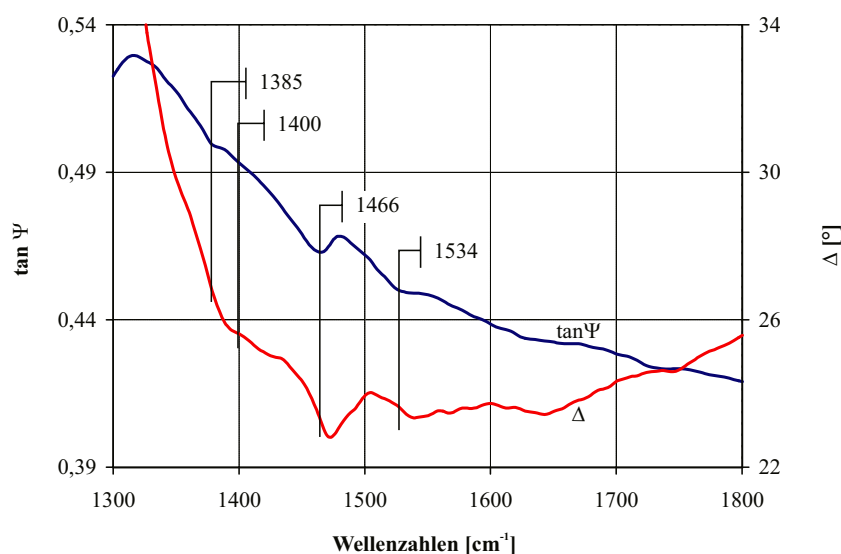


Abb. 2.63: $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren im Bereich zwischen 1300 und 1800 cm^{-1} des LB-beschichteten Inselfilmes A068. Die identifizierbaren Schwingungsbanden sind markiert.

nerseits und massivem Gold in Abbildung 2.62 andererseits zeigt nur wenig Ähnlichkeiten. Die 13 LB-Monolagen Uranylarachidat auf Glas ergeben ein ganz ähnliches Bild im Hinblick auf die Form und die Verteilung der Banden wie die eine Monolage auf dem Inselfilm A068, die sich jedoch stark von der Monolage auf massivem Gold unterscheidet. Im letzteren Fall sind die vier sichtbaren Schwingungen ungefähr gleich stark. Im Fall der LB-Filme auf Glas bzw. auf Inselfilmen sind erhebliche Unterschiede in den Amplituden festzustellen. Die CH_2 -Schwingungen sind ungleich stärker als die CH_3 -Schwingungen und die antisymmetrischen wiederum stärker als die symmetrischen, wobei die symmetrische CH_3 -Schwingung in den Spektren vieler Proben nur zu erraten ist. Diese Verhältnisse sind ebenfalls in den Spektren einer Monolage Uranylarachidat auf Glas zu beobachten. Die Inselfilme müssen daher von ihren Eigenschaften her mit den dielektrischen Substraten wie Glas oder CaF_2 verglichen werden und nicht mit massiven Metallen.

Ein weiteres Argument ergibt sich, wenn man die Schwingungen im Bereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} in Abbildung 2.63 betrachtet. Von Interesse ist hier insbesondere die antisymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe bei ca. 1534 cm^{-1} . Die COO^- -Gruppe ist über die beiden Sauerstoffatome symmetrisch auf dem Substrat verankert. [2] Daher verursacht die antisymmetrische Valenzschwingung eine Veränderung des Dipolmomentes in der x - y -Ebene, während die symmetrische Valenzschwingung das Dipolmoment in der z -Richtung variiert. Nach der Oberflächenauswahlregel ist allein die symmetrische Valenzschwingung bei ca. 1400 cm^{-1} auf Metallflächen sichtbar, während die antisymmetrische bei ca. 1534 cm^{-1} nicht angeregt werden kann und somit in den Spektren der LB-Filme auf massi-

ven Metallschichten fehlt. In den Spektren der LB-Filme auf den Inselfilmen ist ebenso wie auf Glas aber gerade diese Schwingung sichtbar, wodurch der dielektrische Charakter der Inselfilme weiter unterstrichen wird.

Daneben sind noch bei ca. 1400 cm^{-1} die antisymmetrische COO^- -Valenzschwingung, bei ca. 1466 cm^{-1} die symmetrische CH_2 -Deformationsschwingung, die die antisymmetrische CH_3 -Deformationsschwingung überlagert, sowie die symmetrische Deformationsschwingung des CH_3 -Fragmentes bei 1385 cm^{-1} zu identifizieren. [124] Schwingungen, die bei kleineren Wellenzahlen auftreten, können nicht beobachtet werden. Die Auswertung wird durch die Reststrahlenbande des Glases und die starke Struktur, die durch den Inselfilm in Kombination mit der Reststrahlenbande verursacht wird, erheblich erschwert bzw. unmöglich.

Sämtliche Kriterien weisen eindeutig darauf hin, daß die Inselfilme dielektrische Eigenschaften besitzen und keine metallischen, wie vielfach in der Literatur beschrieben wird. Spektren auf Glassubstraten besitzen das gleiche Erscheinungsbild wie auf Inselfilmen, während die Spektren auf Metallschichten deutliche Unterschiede aufweisen. Die aus den optischen Konstanten sämtlicher analysierter Schichten berechneten E -Feldvektoren zeigen zudem ebenfalls eine starke Ähnlichkeit zwischen Glas und Inselfilm, während zwischen Inselfilmen und Metallschichten gravierende Unterschiede bestehen. Sinnvolle Verstärkungsfaktoren können demnach nur im Vergleich mit dielektrischen Substratmaterialien wie z.B. Glas oder CaF_2 gewonnen werden.

2.5 Zusammenfassung der Diskussion über die Inselfilme

Die erzeugten Goldschichten auf Glas bzw. CaF_2 zeigen ein von den Materialien weitgehend unabhängiges und insgesamt vergleichbares (Kapitel 2.4.4), jedoch von der Schichtdicke stark abhängiges Verhalten in ihren optischen Parametern. (Daher wird im weiteren der Einfachheit halber von Goldschichten auf Glassubstraten ausgegangen.) Die Messungen der ellipsometrischen Parameter $\tan \Psi$ und Δ und der aus diesen Werten berechneten optischen Konstanten n und k sowie der Schichtdicke d begründen eine Einteilung der Gesamtpopulation der untersuchten Schichten in drei Bereiche: Filme mit dielektrischem Verhalten, Metallschichten sowie Filme, die ein ambivalentes Verhalten zwischen Dielektrikum und Metall zeigen (Kapitel 2.4.1.1 und 2.4.1.2). Dabei ist v.a. bemerkenswert, daß aus leitfähigen Metallen dielektrische Schichten entstehen können.

Zu den Metallschichten zählen im Sinne der Einteilung in drei Bereiche jene Schichten, die eine Dicke von $d \gtrsim 16 \text{ nm}$ aufweisen und die für Metalle wesentlichen Merkmale besitzen. Diese Schichten sind für die IR-Strahlung insofern undurchlässig, als daß sie die Reststrahlenbande des Glases in den Spektren nicht mehr erscheinen lassen. Des weiteren liegen die ellipsometrischen Parameter $\tan \Psi$ und Δ (Abbildungen 2.20 und 2.21 auf Seite 42) sowie die optischen Konstanten in der Nähe der Werte für massives Metall (Abbildung 2.34 auf Seite 70). Auch das modellierte resultierende E -Feld und seine Einzelkomponenten auf der Oberfläche in den drei Raumrichtungen – ausgerichtet an der Goldschichtoberfläche und der Einfallsebene der Strahlung – demonstrieren den metallischen Charakter der Schichten. Die resultierende Richtung des E -Feldes ist in Übereinstimmung mit der Auswahlregel für die Spektroskopie auf Metalloberflächen senkrecht zur Oberfläche (Kapitel 2.4.5.2, Abbildung 2.58 auf Seite 105).

Die Filme des Übergangsbereichs zwischen Metall und Dielektrikum besitzen Schichtdicken zwischen ca. 12 und 8 nm. Sie sind für die IR-Strahlung noch geringfügig transparent (Abbildungen 2.18 und 2.19 auf Seite 41). Einige optische Parameter ($\tan \Psi$, n) weisen eher Merkmale der dielektrischen Filme auf, während andere (Δ , k) eher eine Nähe zu den Metallschichten erkennen lassen. Die Übergangsfilme – zu denen in der Diskussion um die Schichtleitfähigkeiten (Kapitel 2.4.1.4) auch die 16 nm-Schichten gezählt werden können – zeigen im Vergleich zu den Metallschichten ein verändertes elektrisches Verhalten (Abbildung 2.25 auf Seite 52). Zu der geringer gewordenen ohmschen Leitfähigkeit kommen kapazitive Anteile, die aus dem Aufbrechen der geschlossenen Schichtstruktur erwachsen. Je kleiner die Schichtdicken werden, desto verzweigter und „löchriger“ wird die Schicht, bis sie

schließlich jenseits der Perkolationsschwelle nur noch aus einer Vielzahl kleiner, eigenständiger, isolierter Inseln besteht. Diese Veränderung ist auch im Absorptionsindex zu verfolgen, der sich für diese Filme deutlich von den Literaturangaben zu kleineren Werten ($k < 15$) hin entfernt. Da die Filmtopographien bei der Bedampfung zufällig entstehen, können sich sowohl bei den 10 als auch bei den 8 nm-Filmen Strukturen bilden, die über nahezu die gleichen optischen Eigenschaften verfügen. In der Korrelation in der Abbildung 2.34 auf Seite 70 liegen die optischen Konstanten dieser Schichten für unterschiedliche Schichtdicken (10 und 8 nm) weitgehend parallel zueinander.

Mit Überschreiten der Perkolationsschwelle zu dünneren Filmen treten gravierende Änderungen in den meisten Parametern ein, da von hier an die Filme eine vollständig voneinander isolierte Inselstruktur besitzen (Kapitel 2.4.1.3). In dieser Arbeit sind diese Filme die eigentlich interessanten, da sie nach allen Erfahrungen und Veröffentlichungen in der Lage sind, den SEIRA-Effekt zu erzeugen.

Die Auswirkungen durch den Wegfall der Verbrückungen zwischen den Inseln sind vielseitig: Die Schichtleitfähigkeit wird noch erheblich stärker behindert und verschwindet fast (Kapitel 2.4.1.4), die Absorption nimmt weiter ab und erreicht Werte nahe null (Kapitel 2.4.2.1), die Spektren von $\tan \Psi$ und Δ der Proben bzw. n und k der Filme zeigen im Vergleich zu den Übergangsfilmen ein deutlich anderes Verhalten (Abbildungen 2.16 und 2.17 auf Seite 40 sowie 2.22 und 2.23 auf Seite 48), es treten durch die Kombination der Schichtparameter mit der Reststrahlenbande des Glases in den $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren spezielle Strukturen auf (Kapitel 2.4.3), das E -Feld auf der Oberfläche ändert sich (Kapitel 2.4.5.2), und es ist eine Verstärkung der Spektren von LB-Filmen auf der Oberfläche der Inselfilme zu beobachten (Kapitel 2.4.5.1).

Durch den Inselcharakter ist der Stromfluß als Leitung von Elektronen durch die Schicht (ohmsche Leitfähigkeit) vollständig unterbrochen. Die Inseln können nur als Kondensatoren fungieren. Aus den ermittelten optischen Konstanten konnten über ε'' elektrische Schichtwiderstände und damit Leitfähigkeiten berechnet werden. Diese elektrischen Parameter konnten mit Hilfe eines simplen Inselfilmmodells vollkommen unabhängig von optischen Messungen simuliert werden. Dabei zeigte sich deutlich, daß der Einfluß der Kapazität zwischen den benachbarten Inseln die sehr geringe Leitfähigkeit der Filme erzeugt.

Die ellipsometrischen sowie die n - und k -Spektren der dielektrischen Inselfilme unterscheiden sich deutlich von denen der massiven Metallschichten. Aufgrund der Transparenz der Inselfilme werden im Bereich der Reststrahlenbande des Glases bis zu einer Wellenzahl von ca. 1200 cm^{-1} die $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren hauptsächlich durch das Substrat bestimmt. Im Wellenzahlbereich $\gtrsim 1600 \text{ cm}^{-1}$ verlaufen die ellipsometrischen sowie die n - und

k -Spektren weitgehend parallel zur Frequenzachse bei deutlich anderen Werten als für die Übergangs- oder Metallschichten. Insbesondere die Absorptionsindizes sind mit Werten zwischen null und 5 für (dielektrische) Filme metallischen Ursprungs außergewöhnlich klein. Demgegenüber beschreiben die Indizes der Metallschichten mit der Wellenzahl abfallende Kurven, deren Werte (wellenzahl- und filmabhängig) bis zu mehrere Größenordnungen größer als die der Inselfilme sein können. Diese Eigenschaften der Inselfilme verursachen in Kombination mit der Reststrahlenbande des Substrates die scharfen spektralen Strukturen in $\tan \Psi$ und Δ zwischen 1100 und 1400 cm^{-1} .

In Kapitel 2.4.2.1 wurde die trotz aller Zufälligkeiten bei der Bedampfung auftretende strenge Korrelation zwischen n und k und der Einteilung der gesamten Schar der 6 nm-Filme in zwei Teile kommentiert. An mehreren Filmen mit unterschiedlichen optischen Konstanten sind Verstärkungsexperimente durchgeführt worden. Es ergab sich aus der Korrelation zwischen der Verstärkung einerseits und den optischen Konstanten andererseits ein gegensätzlicher Einfluß von n und k auf die Verstärkung: Mit wachsendem n und fallendem k nimmt die Verstärkung zu. Daher ist für die Verstärkungsbewertung aufgrund der entgegengesetzten Wirkung die Kombination der Einflüsse von n und k wichtig, nicht jeder einzelne allein. Als größte Verstärkung wurde ein Faktor 16 ermittelt. Dabei wurde als Vergleichssubstrat Glas gewählt, da der Inselfilm – wie beschrieben – als Dielektrikum betrachtet werden muß und nicht, wie vielfach in der Literatur üblich, als Metall. Auch die aus den optischen Konstanten berechneten E -Felder auf der Inselfilmoberfläche verdeutlichen den dielektrischen Charakter der Filme. Dieser Unterschied hat entscheidende Auswirkungen u.a. auf die berechnete Verstärkung. Im Vergleich zu Metalloberflächen – bei selbstorganisierenden Monolagen aus Thiolen z.B. sind nur metallische Goldflächen als Vergleichsproben möglich – ergibt sich eine maximale, beobachtete Verstärkung von 80 und damit das Vierfache der Verstärkung gegen dielektrische Vergleichssubstrate. Dieser Wert liegt im Bereich vieler in der Literatur beschriebenen Faktoren. Auf den Inselfilmen lassen sich zudem im Gegensatz zu den Metallschichten grundsätzlich sämtliche möglichen Schwingungen beobachten, sofern sie nicht durch andere Effekte wie z.B. die Reststrahlenbande überdeckt werden oder zu schwach sind. Daher ist ein Vergleich von Inselfilmen mit Metallsubstraten nur in begründeten Ausnahmen zulässig.

Die optischen Konstanten der Inselfilme mit einer massenäquivalenten Schichtdicke von z.B. 6 nm erstrecken sich über einen großen Bereich. Selbst innerhalb desselben Bedampfungsexperimentes können Schichten entstehen, deren optische Konstanten im Diagramm weit auseinander liegen, obwohl die jeweiligen Substrate gleichzeitig nach der gleichen Methode behandelt worden sind. Insbesondere in den Reinigungsexperimenten in Kapitel 2.4.2.2 wird einerseits der Einfluß der unterschiedlichen Reinigungsmethoden auf die

Filmbildung deutlich. Andererseits wird aber auch die weitgehend zufällige Ausbildung der Schichten besonders gut sichtbar. Die Topographie der Schichten ist bei der Herstellung nach der beschriebenen Methode u.a. wegen der Oberflächenspannungen der beteiligten Materialien offenbar nur unzureichend kontrollierbar, so daß die Schichten nicht definiert erzeugt werden können und in gewissen Grenzen Zufallsprodukte sind. Dennoch zeigen die Filme in ihren optischen Parametern eine erstaunlich gute Korrelation.

Da die Inselfilme nicht alle die gleiche verstärkende Wirkung zeigen, müßten für eine zukünftige technische Anwendung die Inselfilme gezielt hergestellt werden können. Wichtig ist dabei vor allem, daß sie genau definierte Eigenschaften besitzen, damit nicht jeder Inselfilm erneut auf seine verstärkende Wirkung getestet werden muß. Es ist zunächst keinesfalls zwingend erforderlich – wenngleich wünschenswert –, daß die Inselfilme die maximale Verstärkung erzeugen. Da die Herstellung von Inselfilmen mit definierten Eigenschaften mittels der bisher angewandten Methoden nicht gelang, wurden neue, geeignet erscheinende Verfahren gesucht. Dabei wurde aus mehreren Möglichkeiten ein lithographisches Verfahren gewählt, das Nanopartikel als Masken für Strukturierungsprozesse benutzt. Diese Experimente sind im folgenden Kapitel 3 beschrieben.

Kapitel 3

Herstellung neuartiger Inselfilme mit Hilfe von Nanopartikeln

3.1 Zielrichtung und Aufgabenstellung

In Kapitel 2.4 wurden die Eigenschaften der durch thermisches Aufdampfen von Gold entstandenen Inselfilme beschrieben. Dabei fiel insbesondere auf, daß die Ergebnisse von z.T. zufälligen bzw. schwer kontrollierbaren Eigenschaften bzw. Prozessen abhängen (Inselmaße sowie Anzahl und Dichte, Oberflächenspannungen von Substrat und Verdampfungsgut ...). Für zukünftige, z.B. den SEIRA-Effekt nutzende Untersuchungen ist es aber sinnvoll, Substrate mit bestimmten, bekannten, einheitlichen Eigenschaften mit geringer Variation direkt und reproduzierbar erzeugen zu können, ohne diese Parameter erst mit aufwendigen Methoden ermitteln und überprüfen zu müssen. Dabei muß es möglich sein, die Inseln in Form und Größe, Anzahl und Dichte kontrolliert herstellen zu können. Dies sind die Parameter, die zur Variation der optischen Konstanten der Inselfilme führen [92, 133, 134, 156], wenngleich die Gestalt der einzelnen Inseln und des gesamten Inselfilmes wiederum andere Ursachen hat, wie z.B. die Oberflächenspannungen, Bedampfungsparameter usw. Insbesondere die Oberflächenspannung des Substrates zum Zeitpunkt der Bedampfung ist schwierig meß- und vor allem kontrolliert einstellbar.

Eine weitere Schwierigkeit sind die zwischen Gold und Glas bzw. CaF_2 existierenden Haftprobleme. Die thermisch erzeugten Inselfilme sind gegen mechanische Beanspruchung hochempfindlich. Eine Stabilisierung ist daher für zukünftige technische Anwendungen notwendig.

Das Ziel der weiteren Forschungsarbeiten ist es folglich, zukünftig eine Methode zu entwickeln, mit der SEIRA-aktive, mechanisch robuste Filme

mit reproduzierbaren optischen und vorher definierten topographischen Eigenschaften erzeugt werden können. Dafür sind Präparationsmethoden erforderlich, die von zufälligen oder schlecht kontrollier- bzw. einstellbaren Materialeigenschaften unabhängig sind bzw. diese umgehen.

Der Ansatz für die hier beschriebenen Präparationsverfahren ist umgekehrt zu denen in Kapitel 2 verwendeten. Während bei der Herstellung der Inselfilme durch Bedampfung die Inseln auf dem blanken Substrat während des Vorganges direkt entstehen, wird hier der umgekehrte Weg beschritten, indem zunächst eine dünne, geschlossene, strukturlöse Schicht hergestellt wird, die im nachhinein mittels lithographischer Verfahren durch Abtragen von Schichtmaterial strukturiert wird.

Im folgenden Kapitel 3.2 werden vergleichend verschiedene, publizierte Methoden zur Erzeugung von Inseln im Nanometerbereich beschrieben, um die Bandbreite der unterschiedlichen Techniken darzustellen. Die einzelnen Methoden werden bewertet, so daß sich letztendlich der hier im Vorgriff auf das Ergebnis der Literaturdiskussion beschriebene Ansatz als der erfolgversprechendste herausstellen wird.

Die Verwendung der in der Halbleitertechnik üblichen Photolacke als lithographische Maske scheidet aus, weil die Methoden der Belichtung und der weiteren Verarbeitung aufgrund der verwendeten Wellenlängen nur für Strukturen von einigen hundert Nanometern und mehr, nicht jedoch für den unteren Nanometer-Bereich geeignet sind. Auch die Elektronenstrahlolithographie, mit der es möglich gewesen wäre, die vorgegebenen Strukturen durch Materialentfernung direkt in das Gold hineinzuschreiben, wurde aus mehreren Gründen nicht verwendet. Diese Methode ist zur Zeit nur selten in der Lage, Strukturen von $< 100\text{ nm}$ zu erzeugen. Ein Gerät, das für diese Untersuchungen hätte verwendet werden können (Formstrahlanlage ZBA 20, Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik (FBH), Berlin), hätte nur Strukturen von $> 300\text{ nm}$ erzeugen können. Die Goldinseln der aufgedampften Filme besitzen mit ca. 30 nm Durchmesser ungefähr $1/10$ dieser Maße. Ein weiterer, großer Nachteil sind die Schreibzeiten von vielen Stunden, die zur Erzeugung großer Flächen ($> 1\text{ cm}^2$) mit Nanometerstrukturen erforderlich sind.

Aus diesen Gründen wurde eine andere Art der Maskierung gewählt. Als Maske für einen nachfolgenden Ätzprozeß sollte eine Monolage hexagonal dichtest gepackter (hdp) sphärischer Polystyrolnanopartikel (PS-Kugeln) mit einem Durchmesser von möglichst 30 nm , höchstens jedoch 100 nm dienen.

Daraus ergeben sich zunächst zwei Hauptschwerpunkte, die in diesem Teil bearbeitet worden sind und deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln beschrieben und diskutiert werden:

- Erzeugung der hdp-Monolage aus Polystyrolnanopartikeln durch geeignete Depositionsverfahren
- Strukturierung der Goldschicht durch Abbildung der auf die Goldoberfläche projizierten Umrisse der PS-Kugeln mittels trockener Ätzprozesse

Die einzelnen Entwicklungsschritte wurden hauptsächlich mit der Rasterelektronenmikroskopie sowie der IR-Ellipsometrie überwacht und charakterisiert. Ergänzt wurden diese Methoden u.a. durch Kontaktwinkelmessungen mittels CCD-Kamera.

3.2 Literaturdiskussion zur Verwendung von Nanopartikeln für die Erzeugung strukturierter Oberflächen

In der Literatur werden – abgesehen von der Verdampfungsmethode – verschiedene Möglichkeiten beschrieben, wie Metallinselfilme hergestellt werden können. An dieser Stelle werden diverse, z.T. gänzlich verschiedene Methoden mit Vor- und Nachteilen in bezug auf die geforderte Erzeugung SEIRA-aktiver Inselfilme beschrieben. Daraus wird ersichtlich, warum die Vorgehensweise gewählt wurde, eine vorher erzeugte dünne, geschlossene, homogene Schicht nachträglich zu strukturieren.

Die chemischen Verfahren gehen meist von Organometallverbindungen bzw. einer Kombination aus organischen Verbindungen und Metallclustern aus, die miteinander reagieren. Spatz und Möller [150, 151] (Universität Ulm) lassen zwei unterschiedliche Polymere (z.B. Polystyrol und Polyvinylpyridin) zu Zweiblockcopolymeren reagieren, die dann in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Toluol) aufgrund des i.a. unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens der beiden ursprünglichen Polymere Mizellen ausbilden, wobei die Mizellkerne aus den Polyvinylpyridinblöcken bestehen. Diese Mizellkerne können als Nanoreaktoren dienen, wenn z.B. Tetrachlorgoldsäure (HAuCl_4) unter Protonenabgabe an den Pyridin-Stickstoff zum Tetrachloraurat-Anion ($[\text{AuCl}_4]^-$) reagiert und im Zentrum verbleibt. Die folgende Reduktion mit Hydrazin ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) führt zu massiven Goldclustern in den Mizellkernen. Die Größe dieser Goldpartikel wird über die Goldsalzkonzentration in der mizellaren Lösung kontrolliert. Auf diese Weise lassen sich auch Cluster anderer Metalle, wie z.B. Silber, Platin, Palladium, Kobalt, Nickel und Eisen herstellen. Die restlichen organischen Bestandteile lassen sich entfernen. Nachteilig an dieser Methode ist zum einen der relativ große Abstand von 30 bis 160 nm zwischen den 1 bis 20 nm großen Clustern und zum anderen die systembedingte sphärische Gestalt derselben.

Weitere Methoden ergeben sich aus der Verwendung von Thiolen bzw. α,ω -Dithiolen in Verbindung mit suspendierten Goldclustern, wobei die Goldcluster in einigen Fällen von einer monomolekularen Alkanthiolschicht umhüllt sind. Mit Hilfe der Thiole bzw. Dithiole werden die Goldcluster in Monolagen fest an das Substrat gebunden. Die Methode von Leibowitz et al. ermöglicht durch die Vernetzung der einzelnen Goldcluster untereinander durch α,ω -Dithiole einen gleichmäßigen Abstand zwischen den einzelnen Nanopartikeln und damit auch gleichzeitig eine hohe Symmetrie. [86, und darin zitierte Literatur] Diese Präparationsmethode stellt obendrein sicher, daß die Goldteilchen elektrisch isoliert vorliegen. Nachteilig ist erneut die Kugelge-

stalt sowie die geringe räumliche Ausdehnung der Goldcluster von wenigen Nanometern ($2 - 5 \text{ nm}$).

Die physikalischen Methoden verwenden vielfach kolloidale Nano- oder Mikropartikel. Leiderer und seine Arbeitsgruppe an der Universität Konstanz z.B. erzeugen zunächst eine Monolage sphärischer Polystyrol-Partikel auf einem Substrat, das optimal eben und vom verwendeten Lösungsmittel gut benetzbar sein muß. Zwischen den Polystyrolkugeln befinden sich Lücken. In einer Bedampfungsanlage werden diese Proben mit Gold bedampft, so daß nach der Entfernung der Polystyrolkugeln prismenähnliche Goldkörper zurückbleiben, die im Mittel einen relativ großen Abstand zueinander besitzen. [29, 30]

Für die hier zu beschreibenden Experimente und Untersuchungen wurde – um die Nachteile der oben beschriebenen Methoden zu umgehen – der umgekehrte Weg gewählt. Nachdem die Polystyrolnanopartikel auf eine massive Goldschicht aufgebracht worden sind, werden die freiliegenden Goldflächen in einem trockenen Ätzprozeß entfernt. Dadurch entstehen zylinderförmige Goldinseln. Das Verhältnis von Durchmesser zu Höhe läßt sich auf diese Weise innerhalb gewisser Grenzen (Nanopartikelgröße, Goldschichthöhe) flexibel einstellen.

Es wurden verschiedene Verfahren zum Aufbringen hexagonal dicht gepackter Monolagen bzw. Kristalle aus Mikro- bzw. Nanopartikeln publiziert. Üblicherweise wird dabei von kolloidalen, wäßrigen Nanopartikelsuspensionen ausgegangen.

Micheletto et al. [97] lassen in einem geschlossenen Gefäß einen Tropfen der Suspension auf einem schräggestellten Substrat langsam eintrocknen. Dabei wird die Temperatur der Versuchsanordnung mittels eines Peltier-Elementes konstant auf Raumtemperatur (22°C) gehalten. Es entstehen hexagonal dicht gepackte Monolagen der Nanopartikel. Die verwendeten Partikelgrößen liegen zwischen 42 und 100 nm. Allerdings gelang es Micheletto nicht, große Flächen (ca. 1 cm^2) in hdp-Struktur zu erzeugen. Die beobachteten Resultate sind auf kleine Flächen von wenigen Quadratmikrometern beschränkt.

In eine ähnliche Richtung gehen Experimente, die eine Deposition der Nanopartikel in einer abgeschlossenen Umgebung über einer übersättigten, wäßrigen Salzlösung vorsehen. In der Atmosphäre über einer übersättigten Salzlösung bildet sich – ohne äußeren Einfluß – bei konstanter Temperatur eine konstante relative Luftfeuchte. In diesem Gleichgewicht beträgt z.B. die relative Luftfeuchte bei 20°C über einer Bleinitrat-Lösung ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 98 %, über einer Kaliumhydrogensulfat-Lösung (KHSO_4) 86 % und über einer Calciumchloridhexahydrat-Lösung ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 31 %. Mit Phosphorpentoxid (P_2O_5) ist absolute Trockenheit erreichbar. [53, 78, 122]

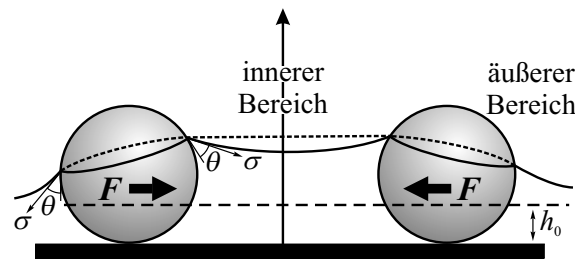


Abb. 3.1: Wirkung lateraler Kapillarkräfte auf Nanopartikel. h_0 : Flüssigkeitslinie im äußeren Bereich; σ : resultierende Oberflächenspannung; θ : Kontaktwinkel

Die beschriebenen Präparationsmethoden machen sich das Grundprinzip zunutze, daß attraktive Kapillarkräfte zwischen den kolloidalen Mikro- bzw. Nanopartikeln während des kontrollierten Eintrocknens der Flüssigkeitsphase die Teilchen in eine hdp-Struktur zwingen. Nagayama und seine Koautoren haben diese Kräfte in Experimenten, die denen von Micheletto et al. ähnlich sind, untersucht. In einem geschlossenen Gefäß wurde die Suspension in der Mitte eines hydrophilen Ringes auf das Substrat appliziert. Durch die Hydrophilie ist die Flüssigkeitsschicht in der Mitte der Kreisfläche dünner und zur Wandung hin entsprechend höher. Mit einem optischen Mikroskop konnte das Wachstum eines hdp-Gitters aus Partikeln von der Mitte nach außen hin beobachtet werden, wobei der Wachstumsprozeß entscheidend durch zwei Faktoren bestimmt wird. Zum einen gibt es durch den Flüssigkeitsnachfluß vom Rand her zum Ausgleich des Verdampfungsverlustes eine Konvektion der Teilchen zur Mitte hin. Zum anderen verändern sich durch den Verdampfungsprozeß die Flüssigkeitsmenisken um die Partikel, so daß zwischen den Teilchen attraktive Kapillarkräfte herrschen (Abbildung 3.1), sobald sie sich in ausreichender räumlicher Nähe zueinander befinden. Dadurch wird die eigentliche hohe Packungsdichte erwirkt. [39, 82]

Daß die Teilchen sich im Gleichgewicht in einer hochgeordneten hdp-Struktur wiederfinden und nicht in einer sog. „zufällig dichtest gepackten“ („zdp“, eng.: „rcp – random closed packed“) Ordnung, in der die Teilchen fest gegeneinander verkeilt sind (Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite), liegt an der höheren Entropie in dem geordneteren Zustand. Das klingt zunächst ungewöhnlich, da üblicherweise nur die Konfigurationsentropie, die sich allein auf die Mittelpunkte der Kugeln bezieht, betrachtet wird und somit eine größere „Unordnung“ mit einem höheren Entropieinhalt einhergeht. Im Vergleich von hdp- zu zdp-Struktur besitzen die Teilchen in der hdp-Konfiguration noch ein gewisses Maß an Bewegungsfreiheit bei gleicher Packungsdichte. Dieser Beitrag wird in der Entropiebilanz als sog. „Entropie des freien Volumens“ berücksichtigt. Wenn durch Größenzunahme der zdp-verteilten Teilchen in einem gegebenen Volumen die Entropie des freien Volumens sich so stark verringert, daß die Gesamtentropie der zdp-Struktur geringer ausfällt als die der möglichen hdp-Struktur, wird die Entropie zur

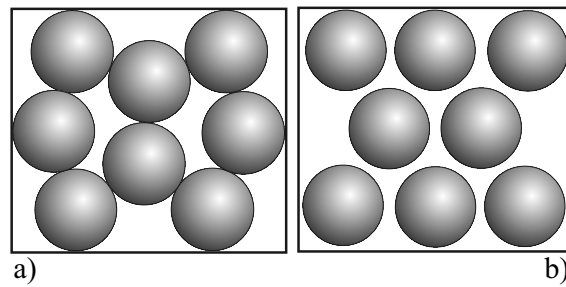


Abb. 3.2: (a) Zufällig dichtest gepackte (zdp) Kugelpackung; (b) hexagonal dichtest gepackte (hdp) Kugelpackung gleicher Packungsdichte

treibenden Kraft, die eine Umwandlung des Systems in eine hochgeordnete Struktur praktisch erzwingt. Das ist ab einer Packungsdichte von ca. 54 % der Fall. [19, 20, 136, 137, 138]

Für die Erzeugung größerer Flächen sind die bislang beschriebenen Methoden jedoch ungeeignet. Die weitere Entwicklung von Nagayama und Dimitrov führte zu einem dynamischen, konvektiven Prozeß. Das Substrat wird mit kontrollierter Geschwindigkeit aus einer Suspension herausgezogen. Dabei wird die Ziehgeschwindigkeit während des Prozesses selbst entsprechend den mit Hilfe eines Mikroskops und einer CCD-Kamera beobachteten Ereignissen so gesteuert, daß sich in der Trocknungszone eine Monolage bildet, bzw. – wenn gewünscht – Multilagen bilden können. [44] (siehe Kapitel 3.3.3.2)

Xia et al. [169] haben in ihrem Artikel einige dieser und noch weitere Methoden übersichtlich mit weitergehenden Informationen z.B. bezüglich der Herstellung von Mikro- bzw. Nanopartikel aus Polystyrol und anderen Materialien zusammengestellt.

Für die IR-Ellipsometrie sind größere Probenflächen erforderlich. Daher ist von den beschriebenen nur die Depositionsmethode mittels Tauchexperimenten sinnvoll. Eine weitere Methode, die getestet wurde, ist das Aufschleudern (SpinCoating), da sich hier in Abhängigkeit von Rotationsgeschwindigkeit, Teilchenkonzentration und Flüssigkeitsvolumen eine gleichmäßige, dichte, zweidimensionale Verteilung der Partikel auf der Oberfläche erzielen läßt. Das größte Problem stellen die mangelnden Erfahrungen mit kleinen Partikelgrößen dar, da die überwiegende Mehrzahl der Experimente mit Partikeldurchmessern im Mikrometer- bis oberen Nanometerbereich publiziert wurde. Das hat zum einen ganz praktische Gründe, weil diese Teilchen im Mikrometerbereich aufgrund ihrer Größe noch im Lichtmikroskop beobachtbar sind und somit auch ihre Bewegungen verfolgt und zur Steuerung verwendet werden können. Zum anderen sind Teilchen in diesem Größenbereich mit wesentlich geringerem Aufwand in hoher Qualität monodispers herstellbar als Teilchen im unteren Nanometerbereich. Dazu kommt, daß eine Toleranz

von z.B. 20 nm bei großen Kugeldurchmessern erheblich geringere Defekte in der entstehenden Kristallstruktur verursacht als bei kleinen Durchmessern. Darum ist zur Erzeugung guter Ergebnisse ein hohes Maß an Monodispersität erforderlich, um Defektstrukturen im Kristall zu vermeiden. [39, 97] Beide Parameter, die Größenverteilung selbst und die daraus erwachsende Kristallstruktur, haben über die Raumerfüllung im Kristall Einfluß auf den Metallanteil und die optischen Konstanten in der Schicht, die von der einfallenden IR-Strahlung „nur“ als effektives Medium erfaßt wird, da sie die einzelnen Metallcluster aufgrund der großen Wellenlänge nicht mehr auflösen kann (siehe Kapitel 3.3.6.1).

3.3 Präparation und Charakterisierung

3.3.1 Präparation der Schichtenfolge, Elektronenstrahlverdampfung

Die Substrate, die mit Nanopartikeln belegt wurden, bestanden aus verschiedenen, übereinander liegenden Schichten aus Metallen und Nichtmetallen. Diese Schichtmaterialien und -abfolgen wurden nach Bedarf variiert. Verwendet wurden als Grundsubstrat Siliciumwafer aus der Halbleiterproduktion. Die auf dieses Silicium aufgebrachten Schichten konnten aus folgenden Materialien bestehen: SiO_2 , CaF_2 , Ti, Cr und Au.

CaF_2 und Au wurden – wie in Kapitel 2.3.1 ab Seite 16 beschrieben – auf rein thermischem Weg aufgedampft. Für die Metalle Chrom und Titan wurde aufgrund ihrer höheren Schmelz- bzw. Siedepunkte die Elektronenstrahlverdampfung gewählt, SiO_2 wurde aufgesputtert. Die erzeugten Schichtdicken wurden mit der in Kapitel 2.3.1.2 beschriebenen Methode der Schwingquarzverstimung infolge der Massenbelegung bestimmt.

Der Elektronenstrahlverdampfer EVU 104 von Balzers ist eine zusätzliche Quelle für die in Kapitel 2.3.1 beschriebene Bedampfungsanlage. Das Gerät besteht im wesentlichen aus einer Ta-Kathode als Elektronenquelle, einer Ta-Anode, einem Kupfertiegel und zwei Permanentmagneten. Das elektrische Feld zwischen Kathode und Anode beschleunigt die Elektronen, die dann in dem Magnetfeld der Permanentmagneten auf die Oberfläche des Verdampfungsgutes abgelenkt werden. Dabei entsteht – bedingt durch das von den Magneten erzeugte Feld – kein fokussierter Brennpunkt sondern ein größerer, gleichmäßiger Brennfleck. Die Elektronenquelle ist räumlich unterhalb des Bedampfungsgutes angebracht, damit sie möglichst effektiv vor einer Verunreinigung durch den erzeugten Dampf geschützt ist. Mit Hilfe des Magnetfeldes wird der austretende Elektronenstrahl um nahezu 180° abgelenkt, damit er das Verdampfungsgut erhitzen kann. [13] Da der Elektronenstrahlverdampfer ein Teil der Bedampfungsanlage war, war es möglich, mehrere Schichten nacheinander aufzudampfen, ohne die Glocke erneut belüften zu müssen und damit die frische Oberfläche durch Luft kontaminieren zu lassen.

Einige Schichten wurden im Ferdinand Braun Institut für Höchsthfrequenztechnik (Berlin) hergestellt. Dort stand eine Sputteranlage (Balzers TLS 570) zur Verfügung, mit der die SiO_2 -Schichten aufgebracht werden konnten.

Insgesamt wurden verschiedene Proben mit verschiedenen Schichtmaterialien und -dicken hergestellt: Auf das Silicium wurden zunächst ca. 25 nm SiO_2 bzw. CaF_2 aufgebracht. Anschließend wurden in einigen Fällen ca. 1 – 3 nm Titan oder Chrom und zum Schluß 20 nm Gold aufgedampft. Vor

der Bedampfung wurde die Silicium-Oberfläche gründlich im Säurebad gereinigt (30 min Piranha-Lösung, intensive Spülung mit reinem Wasser, direkt vor der Bedampfung getrocknet mit organischen Lösungsmitteln).

Die SiO_2 - bzw. CaF_2 -Schichten dienen als Diffusionsbarriere für das Gold, da es während der Bedampfung durch die natürliche Siliciumdioxidschicht auf dem Wafer hindurchdiffundieren und mit dem Silicium zu Goldsiliciden reagieren kann. [18, 37, 167] Gold-Silicium-Legierungen werden u.a. in der Elektronik als Weichlote eingesetzt und sind somit elektrisch leitend. [122] Das SiO_2 besitzt eine weitere wichtige Eigenschaft. Die Reststrahlenbande wird als Indikator in der IR-Ellipsometrie verwendet, um nach erfolgter Strukturierung mit Hilfe der Plasmaprozesse (siehe Kapitel 3.3.4 ab Seite 131) festzustellen, ob die Goldschicht bis auf die darunterliegenden Schichten durchgeätzt worden ist. Nach erfolgter Parameterfeststellung wird statt der SiO_2 -Schicht nun CaF_2 aufgedampft, da dieses Material keine störenden Banden im betrachteten Spektralbereich besitzt. Ti und Cr dienen als Haftvermittler für das Gold auf den dielektrischen Unterschichten. Ob Ti oder Cr verwendet wurde, hängt lediglich ab vom Ort der Präparation der Schichten und hat weiter keine Bewandtnis. Der Aufbau des gesamten, in diesen Experimenten verwendeten Schichtsystems einschließlich der Nanopartikelmaske ist in Abbildung 3.9 auf Seite 136 dargestellt.

3.3.2 Oberflächenbehandlung

Die Experimente zur Deposition der Nanopartikel (Kapitel 3.3.3) sowie die dazugehörige Vorbehandlung der Goldoberflächen wurden in dem Reinraumlabor des Physikalischen Instituts der Universität Potsdam durchgeführt.

3.3.2.1 Plasmacleaner

Vor der Aufgabe der Nanopartikelsuspension wurden die Goldoberflächen gereinigt. Die Reinigungsmethoden wurden im Laufe des Fortschrittes der Experimente variiert und verfeinert. Zunächst wurden die Oberflächen mittels organischer Lösungsmittel gesäubert. Dann wurde zur Reinigung ein Plasmacleaner verwendet (PDC-32G, Harrick Scientific Corporation, USA). Dabei handelt es sich um ein Gerät, das mit einem hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeld in einer druckerniedrigten Atmosphäre aus synthetischer Luft (ca. 133 – 665 Pa)* ein Plasma durch Gasentladung erzeugt.

*Die Druckangaben wurden von Torr in Pa umgerechnet. Siehe auch die Vorbemerkungen auf Seite III.

Das elektromagnetische Feld wird von einer Spule erzeugt, die einen evakuierbaren Glaszylinder umschließt, der die zu reinigenden Proben aufnimmt. Speziell die im Plasma erzeugten Sauerstoffradikale reagieren mit den zu behandelnden Oberflächen und säubern sie von organischen Verunreinigungen durch einen kalten Verbrennungsprozeß. Es entstehen bei der Reaktion in überwiegendem Maße CO_2 und H_2O , die durch die permanente Evakuierung aus dem System entfernt werden. Zusätzlich werden einige Sauerstoffradikale in die Oberfläche der Probe implantiert, wenn sie mit genügend Energie aufprallen. Dadurch wird die Oberfläche aktiviert und die Probe hydrophil. Die Energie der Teilchen hängt ab von der mittleren freien Weglänge, die ihnen zur Verfügung steht, und damit vom Restdruck im System sowie von der Stärke und Frequenz des angelegten Feldes. Je größer die Energie der Radikale beim Aufprall auf die Oberfläche ist, desto eher schlagen sie Metalatome aus der Probe heraus und ätzen sie damit an („Mikrosandstrahlen“). [148]

Um die richtigen Parameter für den Gebrauch des Plasmacleaners zu finden, wurden in einigen Experimenten insbesondere der Restdruck und die Zeitdauer variiert. Am günstigsten erschien eine Behandlung über 30 min bei einem Restdruck von 266 Pa.

3.3.2.2 Kontaktwinkel

Ein charakteristisches Maß für die Hydrophilie einer Oberfläche ist die Fähigkeit eines Wassertropfens, auf dieser Oberfläche zu zerlaufen und sie zu benetzen. Meßbar ist die Hydrophilie indirekt über den Kontaktwinkel θ , den der Rand des Wassertropfens mit der Substratoberfläche einschließt. Im Falle einer ideal benetzbaren Oberfläche beträgt dieser Winkel 0° . Üblicherweise werden die Kontaktwinkel gemessen, indem auf ein waagrecht liegendes Substrat ein Tropfen aufgebracht und der sich einstellende Winkel [147, 166] (siehe Abbildung 3.3) mit speziellen Geräten (z.B. Tensiometer, Goniometer) registriert wird, die z.T. nach unterschiedlichen Meßprinzipien arbeiten (z.B. Kraftmessungen, optische Meßverfahren ...). Für die hier durchgeführten Experimente ist das aber eine ungeeignete Methode, da die Substrate senkrecht aus der wäßrigen Phase herausgezogen werden und sich dabei andere Kräfteverhältnisse einstellen als im statischen Fall. Es muß der dynamische Kontaktwinkel (siehe Abbildung 3.4) ermittelt werden (z.B. nach der Wilhelmy-Methode). [33, 38] In dem Reinraumlabor, in dem die Experimente durchgeführt wurden, standen keine speziellen Geräte wie z.B. Tensiometer oder Goniometer zur Messung von Kontaktwinkeln zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der strengen Sauberkeitsauflagen konnte für eine Versuchsreihe eine CCD-Kamera (AVT MC-1307/S(F), AVT-Horn, Aalen) mit Stereomikroskop (STEMI 2000, Carl Zeiss, Jena) in dem Reinraum aufgebaut

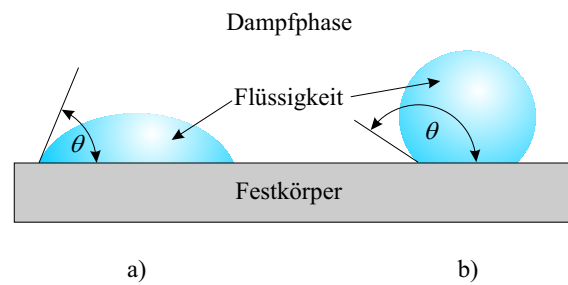


Abb. 3.3: Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche: (a) Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$; (b) Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$

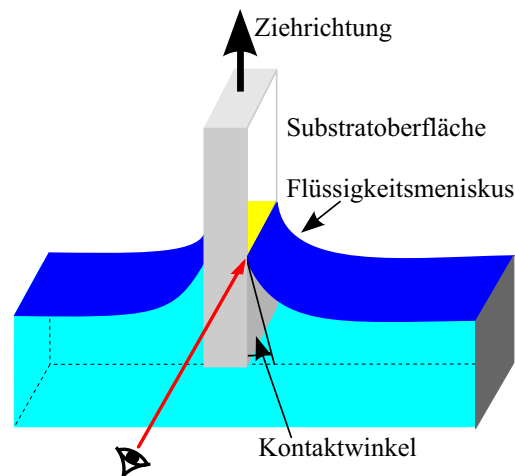


Abb. 3.4: Dynamischer Kontaktwinkel („Rückzugswinkel“) $\theta < 90^\circ$; Substrat wird aus der Flüssigkeit herausgezogen; Flüssigkeitsmeniskus schmiegt sich an die Substratoberfläche an.

werden. Während der Tauchexperimente konnte mit dieser Apparatur der Beschichtungsprozeß und speziell der sich ausbildende und an die Substratoberfläche anschmiegende Flüssigkeitsmeniskus photographisch dokumentiert werden. Dabei wurde gemäß der in Abbildung 3.4 durch das Auge ange deuteten Betrachtungsrichtung entlang der sich bildenden Kontaktlinie zwischen Flüssigkeit und Festkörperoberfläche die Probenanordnung im Profil aufgenommen. Die Auswertung der Bilder erfolgte mittels des kostenfreien, öffentlich zugänglichen Bildanalyseprogramms ImageTool* durch Ausmessen der sich einstellenden Kontaktwinkel. Bei Experimenten, bei denen das Substrat in eine Flüssigkeit eingetaucht und wieder herausgezogen wird, wie im vorliegenden Fall, werden die sich einstellenden Winkel zwischen Festkörperoberfläche und Flüssigkeit während des Eintauchens als „Fortschreitewinkel“ und während des Herausziehens als „Rückzugswinkel“ bezeichnet.

*ImageTool wurde vom „The University of Texas Health Science Center in San Antonio“ (UTHSCSA) entwickelt und in der Version 3 verwendet, <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>.

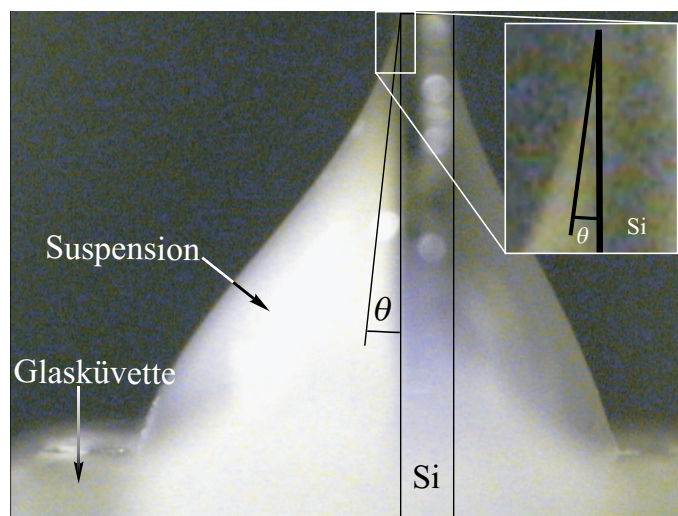


Abb. 3.5: Photo der Probe 248 während des Herausziehens aus der Suspension. Das eingeschobene Bild zeigt eine Vergrößerung der im Hauptbild mit einem weißen Kasten markierten Kontaktzone. Es ist deutlich zu sehen, wie sich der Flüssigkeitsmeniskus unter Bildung eines kleinen Rückzugswinkels θ an die goldbeschichtete (linke) Substratseite anschmiegt.

3.3.2.3 Ergebnisse

Insgesamt konnten von elf Proben Photos während der jeweiligen Tauchexperimente aufgenommen werden. Die Aufnahmerichtung ist parallel zur goldbedampften, breiten Seite des Siliciumsubstrates und damit senkrecht zur Schmalseite. In Abbildung 3.5 ist exemplarisch ein Photo der Probe 248 zu sehen. In die Abbildung wurde die Umrandung des Si-Substrates sowie der gemessene Winkel θ skizziert. Bei einigen Proben wurden auch Bilder der Flüssigkeitsmenisken während des Eintauchvorganges aufgenommen. Dabei ist ein ganz erheblicher Unterschied zwischen den Proben zu erkennen, die vorher im Plasmacleaner behandelt worden sind (Abbildung 3.6 a) und denen, die allein mit organischen Lösungsmitteln gereinigt worden sind (Abbildung 3.6 b).

Insgesamt ergaben sich Rückzugswinkel im Bereich von 2° bis 8° für Proben, die im Plasmacleaner gereinigt und hydrophiliert worden sind. Selbst die Fortschreitewinkel während der Eintauchphase unterscheiden sich von diesen Werten nicht. Die Proben, die nicht im Plasmacleaner waren, zeigen signifikant größere Werte. Die Rückzugswinkel liegen bei ca. 12° und die Fortschreitewinkel sind verschieden und können Werte von 45° bis 90° annehmen (siehe Abbildung 3.7).

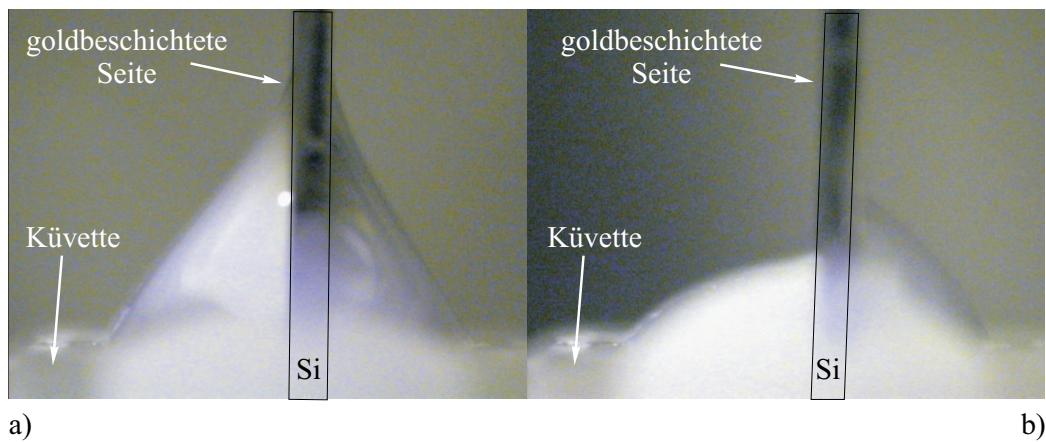


Abb. 3.6: Flüssigkeitsmenisken beim Eintauchen des Substrates in die Suspension: (a) Probe wurde zuvor im Plasmacleaner behandelt; (b) Probe wurde zuvor nicht im Plasmacleaner behandelt

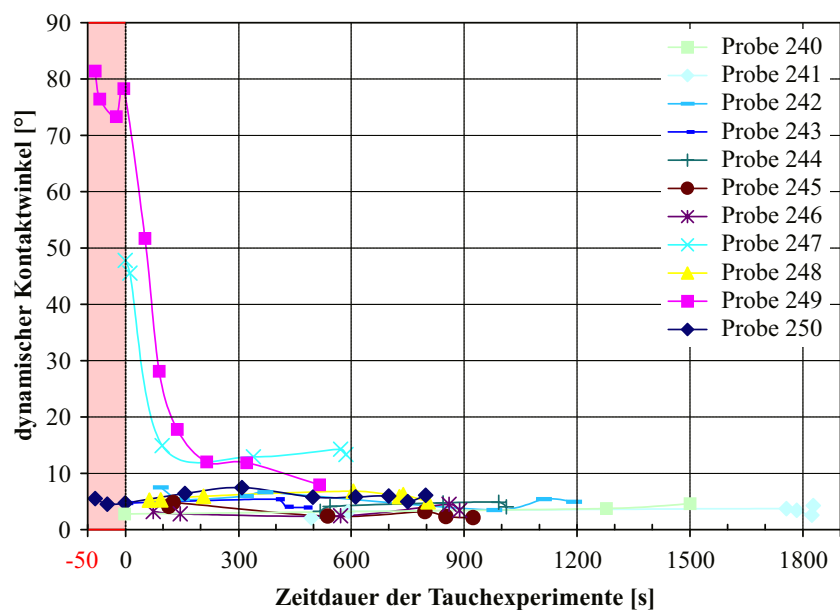


Abb. 3.7: Rückzugswinkel und Fortschreitewinkel gegen die Zeit des Tauchexperimentes. Bei $t = 0$ s: Beginn des Herausziehens der Probe; Proben 240 bis 246 und 248: 30 min Behandlungsdauer im Plasmacleaner; Probe 250: 10 min Behandlungsdauer im Plasmacleaner; Proben 247 und 249 wurden nicht im Plasmacleaner behandelt. Der farbig unterlegte Bereich der Fortschreitewinkel der Proben 249 und 250 zwischen $t = -50$ s und $t = 0$ s wurde aus Darstellungsgründen um den Faktor zwei im Diagramm gespreizt.

3.3.3 Deposition der Nanopartikel

Zur Erzeugung der Nanopartikelmonolagen in möglichst hexagonal dichter Packung wurden nach den Überlegungen aus Kapitel 3.2 zwei Methoden zum Test ausgewählt: Das Aufschleuderverfahren (bzw. SpinCoating) und die Tauchexperimente (bzw. Dipping). Beide Verfahren werden in den folgenden Abschnitten (Kapitel 3.3.3.1 und 3.3.3.2) kurz erläutert, gefolgt von einer Beschreibung der verwendeten Nanopartikel (Kapitel 3.3.3.3).

3.3.3.1 Aufschleuderverfahren (SpinCoating)

Dünne Schichten können erzeugt werden, indem Flüssigkeiten auf ein Substrat aufgebracht und zu einem dünnen Film ausgeschleudert werden. Dabei wird das Substrat mittels Unterdruck auf einem Rotationsteller fixiert. Nach der Aufgabe der Flüssigkeit wird das Substrat in Rotation versetzt. In Abhängigkeit von der Viskosität der Flüssigkeit und der Rotationsgeschwindigkeit bildet sich eine bestimmte, homogene Flüssigkeitsschichtdicke aus. Die überschüssige Menge wird an den Rändern des Substrates heruntergeschleudert. Durch den Luftstrom, der über die Oberfläche streicht, wird das Lösungsmittel verdampft, es bildet sich ein Film.

Um eine Monolage Nanopartikel mit dieser Methode auf dem Substrat abzuscheiden, wurden während der Experimente das Aufgabevolumen, die Zusammensetzung der Nanopartikel-Suspension, die Oberflächeneigenschaften der Goldschicht sowie die maximale Rotationsgeschwindigkeit variiert. Ein wichtiges Kriterium ist die Benetzbarkeit der Oberfläche. [30, 75, 87] Darum wurden Experimente mit einem Gemisch aus Methanol und Wasser an nur mit organischen Lösungsmitteln gereinigten Goldoberflächen durchgeführt. Methanol benetzt eine nicht aktivierte Goldoberfläche wesentlich besser als Wasser und greift im Gegensatz zu vielen anderen organischen Lösungsmitteln das Polystyrol nicht an. [87] In weiteren Experimenten wurde die Goldoberfläche mittels Plasmacleaner gereinigt und hydrophiliert, um eine bessere Benetzbarkeit durch die wässrige Suspension zu ermöglichen. [75] Mit Konzentrationsreihen wurde getestet, welche Partikelkonzentrationen nötig sind, um geordnete Strukturen auf der Oberfläche zu erzeugen, die zwar möglichst dicht sind, aber keine Multilagen ergeben. Die Rotationsgeschwindigkeit entscheidet sowohl über die Schichtdicke als auch über die Geschwindigkeit des Trocknungsprozesses und ist somit ein entscheidender Faktor. [75, 142]

3.3.3.2 Tauchexperimente (Dipping)

Während die Deposition durch Aufschleudern für die Nanopartikel ein plötzlicher und erzwungener Prozeß ist, bekommen die Partikel durch die dynami-

sche, langsame Reaktionsführung während der Tauchexperimente Gelegenheit, sich selbst zu ordnen. Daher wird erwartet, daß die in Kapitel 3.2 auf Seite 120 bereits kurz angesprochene Methode von Dimitrov und Nagayama [44] die besten Ergebnisse liefern wird, wenngleich auch hier wegen der geringen Partikeldurchmesser mit Problemen bei der Bildung flächendeckender, zweidimensionaler Kristalle zu rechnen ist. Ziel ist es jedoch, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, gerade diese großflächigen (im Quadratzentimetermaßstab) hdp-Strukturen in Monolagen zu erzeugen.

Das gereinigte und von dem Lösungsmittel benetzbare Substrat wird möglichst schnell in die Nanopartikel-Suspension getaucht und anschließend mit Hilfe eines Motors mit konstanter, regelbarer Geschwindigkeit aus der Suspension wieder herausgezogen. Dabei bildet sich ein Flüssigkeitsmeniskus aus, der sich an die Goldoberfläche anschmiegt und im Idealfall einen Rückzugswinkel von $\theta = 0^\circ$ besitzt. Die Substratoberfläche wird dadurch mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm überzogen. Wenn dieser Film z.B. durch Verdunstung eine Schichtdicke erreicht hat, die kleiner als der Durchmesser der Nanopartikel ist, setzen diese sich auf der Goldoberfläche ab. Die in Kapitel 3.2 auf Seite 119 beschriebenen Kapillar- und entropischen Kräfte sorgen für eine dichte, möglichst hexagonale Packungsstruktur.

Durch die Bildung des Wasser/Partikel-Filmes infolge des Herausziehens des Substrates aus der Suspension einerseits und der Verdampfungsprozesse andererseits wird dem Meniskus permanent Volumen entzogen. Um diesen Entzug auszugleichen, kommt es zu einem Flüssigkeitsnachfluß aus dem Reservoir in den Meniskus hinein. Dadurch werden Nanopartikel mitgerissen, die dann zur Abscheidung an der Oberfläche zur Verfügung stehen. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

Insgesamt ist bei diesen Experimenten darauf zu achten, daß die äußeren Bedingungen konstant gehalten werden. Insbesondere die Umgebungstemperatur und -luftfeuchte müssen beobachtet werden, da sie maßgeblichen Einfluß auf das Verdunstungsverhalten des Wassers besitzen. Der Reinraum des physikalischen Institutes der Universität Potsdam, in dem die Experimente durchgeführt wurden, war klimatisiert. Temperatur und Luftfeuchte wurden permanent überwacht und lagen bei 22 °C und 43 % rel. Feuchte. Die gesamte Apparatur war auf erschütterungsgedämpften Labortischen platziert und gegen ungleichmäßige Verdunstung infolge Luftzugs durch eine Kammer aus PE-Folie geschützt. Durch diese Maßnahmen wurde vermieden, daß die Wasseroberfläche in Bewegung versetzt und damit der Depositionsprozess gestört wurde. Um in der Kammer den Aufbau einer von der äußeren Umgebung unterschiedlichen Atmosphäre zu verhindern, wurde der Luftaustausch mit der Umgebung ermöglicht. Die Bedingungen in der Kammer wurden mit einem

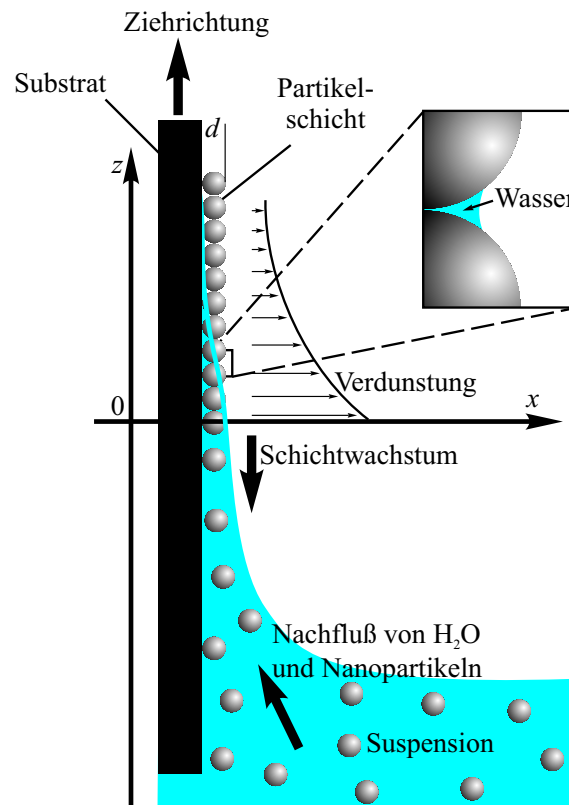


Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Deposition der Nanopartikel bei Verwendung der Tauchapparatur nach dem Verfahren von Dimitrov und Nagayama [44].

Handmeßgerät permanent überwacht. Die Temperaturen lagen um ca. $0,5^\circ\text{C}$ und die rel. Feuchte um ca. 1 % über den Werten der Raumluft mit einer Schwankungsbreite von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ bzw. $\pm 0,5\%$. Dadurch wurde sichergestellt, daß die Umweltbedingungen konstant waren und einen gleichbleibenden Einfluß auf die Erzeugung der Schichten ausübten.

Im Gegensatz zu den Schleudereperimenten gab es bei den Tauchexperimenten im wesentlichen nur zwei variable Parameter: Die Partikelkonzentration in der Suspension und die Geschwindigkeit, mit der das Substrat aus der Suspension herausgezogen wurde. Das durch die Klimatisierung bedingte Verdunstungsverhalten wurde als gegeben betrachtet und nicht manuell beeinflußt. Nachdem durch Konzentrations- und Ziehgeschwindigkeitsreihen der interessierende Bereich gefunden wurde, in dem Monolagen mit dieser Technik erzielt werden konnten, wurde der Polystyrol-Feststoffgehalt für die folgenden Experimente auf 1 % festgelegt. Über die Variation der Geschwindigkeit wurden verschiedene Nanopartikellagen erzeugt, deren Eigenschaften mit anderen Methoden analysiert wurden.

3.3.3.3 Verwendete Nanopartikel

Für diese Experimente wurden Nanopartikel der Firma „microparticles GmbH“ in Berlin-Adlershof verwendet. Dabei handelt es sich um Polystyrol-Partikel, die in wässriger Phase aus Phenylethen (Styrol) als Monomer und Kaliumperoxodisulfat als Polymerisationsinitiator hergestellt wurden. An den Oberflächen der Partikel sind negative Ladungen (Sulfatgruppen) lokalisiert, die aus der thermischen Zersetzung des Initiators stammen. Sie sind für die kolloidchemische Stabilität der Partikel in der wässrigen Phase verantwortlich. Laut Hersteller weisen die Partikel, die in verschiedenen Durchmesser in einem Größenbereich zwischen 100 nm und 10 μm angeboten werden, eine hohe Monodispersität auf. Die Dichte beträgt $\varrho = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$. Der Brechungsindex von Polystyrol ist über einen großen Spektralbereich vom sichtbaren bis in den Mikrowellenbereich (außerhalb der Absorptionsbanden) weitgehend konstant. Für das mittlere IR kann aus den publizierten Brechungsindexspektren ein Wert von $n = 1,59$ abgelesen werden. [23, 113, 177] Weil mit diesen Experimenten möglichst Verhältnisse nachgebildet werden sollten, wie sie in den Proben aus Kapitel 2, die durch Bedampfung entstanden sind, anzutreffen sind, wurden möglichst kleine Partikel verwendet. Deren Durchmesser betrug $d = 0,057 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von $\sigma = 0,02$. Die erworbenen wässrigen Suspensionen enthielten einen Polystyrol-Feststoffgehalt von 2% und wurden entsprechend den Anforderungen mit reinem Wasser bzw. einem Gemisch aus Methanol und Wasser verdünnt.

Die Plasmaresistenz der Partikel war zu Beginn der Experimente noch unbekannt. Es wird jedoch nach Gesprächen mit dem Hersteller und verschiedenen Wissenschaftlern erwartet, daß die Teilchen durch den Ar-Plasma-Beschuß nur unwesentlich angeätzt werden. Veränderungen infolge der Temperaturerhöhung durch den Ar-Kationen-Beschuß sind aber nicht auszuschließen, da das Polystyrol nach Herstellerangaben nur bis 200 °C temperaturstabil ist.

3.3.4 Plasmaprozesse

3.3.4.1 Plasmaeigenschaften und -erzeugung

Neben den drei Aggregatzuständen *fest*, *flüssig* und *gasförmig* existiert als vierter Aggregatzustand das *Plasma*. Die Bezeichnung wurde von Langmuir im Jahre 1930 geprägt und bezeichnet den Zustand überhitzter Gase, deren Atome bzw. Moleküle in Ionen und Elektronen aufgespalten sind. Im Plasma liegen negativ und positiv geladene Ionen, Elektronen, Radikale, angeregte und nichtangeregte Neutralteilchen nebeneinander vor. Trotz der Ladungstrennung innerhalb des Plasmas ist es insgesamt nach außen elektrisch neutral. [77, 122, 148]

Plasmen entstehen auf vielfältige Weise (Lichtbogen, Gasentladung, explodierende Kernwaffen, thermonukleare Reaktionen z.B. auf der Sonne, Stoßplasmen z.B. in Weißen Zwergen, Nordlichter). Schätzungsweise liegt ca. 99% aller Materie des Universums im Plasmazustand vor. Im technischen Maßstab werden Plasmen in ein Prozeßgas in der Regel durch Anlegen oder Einstrahlen hochfrequenter, energiereicher Wechselfelder erzeugt. Dazu wird einer auf ≤ 1 Pa evakuierten Vakuumkammer das gewünschte Gas (z.B. Argon, Stickstoff, Sauerstoff, Luft) kontinuierlich zugeführt, so daß der Arbeitsdruck je nach Erfordernis bei ca. 1 – 50 Pa liegt. [77, 122, 148] In dem verwendeten Plasmaätzer SI 591 der Firma „Sentech Instruments“ wurde das Wechselfeld über zwei in dem Rezipienten angebrachte Elektroden an das Gas angelegt, wobei die untere Elektrode auch gleichzeitig die zu behandelnden Proben aufnahm. Die Leistung des angelegten Feldes wurde nach Bedarf variiert. Um das entstandene Plasma in Richtung der Proben zu verformen, wurde an die untere Elektrode ein negatives Potential (Bias-Spannung) angelegt. Dadurch wurden die im Plasma befindlichen Kationen auf die Elektrode und damit die Proben beschleunigt. Die Höhe der Bias-Spannung wurde dem Verwendungszweck angepaßt.

Für die Strukturierung und Reinigung der Goldfilme wurden zwei Plasmaprozesse verwendet, die mit unterschiedlichen Gasen, Energien, Behandlungsdauern usw. einhergingen. Die Prozeßergebnisse wurden mittels IR-Ellipsometrie und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

3.3.4.2 Strukturierung im Ar-Plasma

Die Monolage aus Nanopartikeln dient als lithographische Maske im Strukturierungsprozeß im Argon-Plasma. Als Prozeßgas werden 10 sccm Argon* in den Rezipienten eingeleitet. Der Gesamtdruck beträgt 1 Pa. Die Leistung des elektrischen Wechselfeldes beträgt 100 W. Bedingt durch die hohe Leistung und die relativ große mittlere freie Weglänge der Teilchen im Rezipienten, ist das Plasma aggressiv. Die hohe Bias-Spannung von -450 V sorgt für eine starke Beschleunigung der Argon-Kationen im Plasma, so daß sie mit hoher kinetischer Energie senkrecht auf die Probenoberfläche auftreffen und dadurch Material aus der Probe herausschlagen. Dieses Material wird durch die permanente Evakuierung des Systems aus dem Rezipienten entfernt. Weil die Kationen überwiegend den Feldlinien folgen, die senkrecht auf der Elektrode stehen, werden die Umrisse der Nanopartikel senkrecht nach unten in das Gold abgebildet.

*Standardkubikzentimeter pro Minute $\Rightarrow 1 \text{ cm}^3$ pro Minute bei 0°C und Atmosphärendruck.

Es wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenen Ätzdauern durchgeführt, um die optimalen Parameter für die Strukturierung zu finden (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 151). Die Proben wurden anschließend mit Hilfe der IR-Ellipsometrie am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS) gemessen und ausgewertet.

3.3.4.3 Polystyrol-Entfernung im O₂-Plasma

Zur Entfernung der Polystyrolnanopartikel von der Oberfläche der geätzten Probe wurde ein Sauerstoffplasma verwandt. In der gleichen Apparatur, in der die Ar-Plasma-Strukturierung durchgeführt worden war, wurde über der Probe ein Sauerstoffplasma gezündet. Dabei wurden 10 sccm O₂ in den evakuierten Rezipienten geleitet und ein Gesamtdruck von 30 Pa eingestellt. Das Plasma wurde mit einer Leistung von 50 W gezündet. An die untere Elektrode wurde eine Bias-Spannung von -160 V angelegt. Die durch den höheren Druck als im Ar-Plasma bedingte größere Gasdichte im Rezipienten, die geringere Energie des Plasmas und die deutlich geringere Bias-Spannung sorgen für einen homogenen Angriff der Sauerstoff-Kationen auf die Probenoberfläche. Die hohe Gasdichte sorgt für eine wesentlich geringere mittlere freie Weglänge als im Ar-Plasma. Dadurch kommt es zu häufigen Stößen zwischen den Gasteilchen. Sowohl diese Stöße als auch die geringe Bias-Spannung sorgen dafür, daß die Sauerstoff-Kationen nahezu regellos und mit geringer kinetischer Energie die Oberfläche angreifen und nicht wie im Ar-Plasma mit hoher Energie, den Feldlinien folgend, nahezu senkrecht auf die Oberfläche treffen. Der reaktive Teil des Plasmas wird quasi sanft bis auf die Oberfläche der Probe verformt. Das Polystyrol wird in dem Sauerstoff-Plasma im wesentlichen zu CO₂ und H₂O oxidiert und aus dem System entfernt. Um das darunterliegende Gold anzugreifen, ist die kinetische Energie der Teilchen zu gering.

Auch hier wurden wieder, wie schon bei den Strukturierungsexperimenten, zur genauen Bestimmung der Parameter zeitabhängige Experimente durchgeführt (siehe Tabelle 3.2 auf Seite 159). Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der IR-Ellipsometrie und Rasterelektronenmikroskopie überwacht und ausgewertet. Daraus ergab sich eine sinnvolle Reaktionszeit von 6 Minuten.

3.3.5 Rasterelektronenmikroskopie

3.3.5.1 Funktionsweise eines REM

Während der Untersuchung von Proben mit der Rasterelektronenmikroskopie wird in einem Ultrahochvakuum ein feiner Elektronenstrahl aus einer Elek-

tronenkanone über die Probe gerastert. Zur genauen Positionierung und Fokussierung des Elektronenstrahls während des Rastervorgangs dient ein System aus elektromagnetischen Linsen, das den Elektronenstrahl von seiner linearen Bahn ablenkt. Die Auflösung und die Eindringtiefe des Elektronenstrahls hängen wesentlich ab von dem Elektronenstrom und der Größe des fokussierten Brennflekes auf der Probe.

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe werden sowohl Primärelektronen reflektiert bzw. zurückgestreut als auch Sekundärelektronen aus der Probe emittiert. Des weiteren entstehen Photo- und Augerelektronen, die zu spektroskopischen Zwecken verwendet werden können. Zur abbildenden Oberflächenanalyse werden die Sekundärelektronen verwendet. Diese werden durch Energieübertrag aus dem Primärstrahl auf die locker gebundenen Elektronen z.B. in den Leitungsbändern der Probenmaterialien aus dem Stoff herausgelöst. Mit deutlich unter 50 eV handelt es sich um energiearme Elektronen, deren Energie nur zum Entweichen aus den obersten paar Nanometern reicht. Für das entstehende Bild der Oberfläche werden die Energien der detektierten Sekundärelektronen an den einzelnen Rasterpunkten (x,y -Koordinaten) gespeichert. [139]

Für die Analyse der Proben wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) der Rasterkraftmikroskopie (AFM) vorgezogen. Das Zeiss Beetle UHV SPM ist von seinen maximal rasterbaren Abmessungen her stark begrenzt. Die maximale Fläche beträgt nur $500 \times 500 \text{ nm}^2$ und der maximal registrierbare Höhenunterschied bei optimalen Bedingungen (Probe, Regelung, Tastspitze) nur 100 nm. Es zeigte sich in der Praxis, daß dieses Gerät für die Messungen von Nanopartikelproben mit Topographieunterschieden von 60 – 80 nm oder mehr ungeeignet zu sein scheint, da schon ein geringer Winkel zwischen Probe und Scanebene die Regelung des Systems überfordert. Auch besteht nicht die Möglichkeit, Übersichtsaufnahmen mit einer größeren Fläche im Mikrometerbereich zu erstellen. Das verwendete REM besitzt eine wesentlich größere Flexibilität und ist auch in der Lage, Aufnahmen von gekippten Proben durchzuführen, wodurch die verschiedenen aufgedampften und geätzten Schichten sichtbar werden können. Des weiteren dringt der Elektronenstrahl senkrecht zur Oberfläche tief in die geätzten Lücken und Gräben ein, während die Tastspitze des AFM aufgrund ihrer Form Verzerrungen verursacht und u.U. zwei in natura getrennte Inseln als nicht getrennt darstellen kann (siehe Abbildung 2.36 auf Seite 72).

3.3.5.2 Durchführung der REM-Aufnahmen

Die Fortschritte bei der Präparation der Nanopartikelschichten, der Strukturierungsexperimente im Ar-Plasma sowie der nachfolgenden Entfernung der

Polystyrolreste wurden durch REM-Bilder dokumentiert. Dazu wurden neben Übersichtsaufnahmen auch einzelne Partien vergrößert photographiert. Üblicherweise wurden die Proben an verschiedenen Stellen betrachtet, um die Gleichmäßigkeit der Schicht über der gesamten, beschichteten Fläche zu prüfen. Die Bilder wurden normalerweise mit einer Beschleunigungsspannung von 10 bis 15 kV aufgenommen. In einigen Fällen wurden die Schichtenabfolgen und Schichtstrukturen an frischen Bruchkanten einer im REM geeigneten Probe betrachtet.

3.3.6 Phasenverschiebung als Charakterisierungsmerkmal für Nanopartikelschichten

Zur Charakterisierung der Proben wurde zwischen den einzelnen Präparationsschritten neben der Rasterelektronenmikroskopie auch die spektroskopische Infrarotellipsometrie eingesetzt. Die Möglichkeiten und die Durchführung dieser Methode wurden bereits in Kapitel 2.3.3.2 ab Seite 28 ausführlich beschrieben. An dieser Stelle folgen spezielle Ergänzungen, die für die Behandlung der Nanopartikelproben und die Auswertung der Messungen erforderlich sind.

3.3.6.1 Physikalisches Modell der Proben, Messung und Berechnung der Phasenverschiebung, Mehrschichtenproblematik

In Kapitel 2.3.3.2 wurde verdeutlicht, daß die Veränderungen der auf eine Schicht auftreffenden Strahlung durch die Airykoeffizienten (Gleichungen 2.14 bis 2.16 auf Seite 31) sowie daraus folgend die ellipsometrischen Parameter (Gleichungen 2.18 und 2.19 auf Seite 33) wiedergegeben werden. Wenn die Dicke der Schicht null und demnach keine Schicht sondern nur eine Grenzfläche vorhanden ist, gehen für diesen Grenzfall die Airy- in die Fresnelkoeffizienten über (Gleichungen 2.9 bis 2.13 auf den Seiten 29 bis 31). Die Differenz zwischen zwei Messungen mit und ohne Schicht gibt demnach den Einfluß der Schicht auf die Veränderung der Amplituden und Phasen der Strahlung in Folge der Reflexion wieder.

Die beiden Variablen $\tan \Psi$ und Δ können theoretisch getrennt zur Interpretation herangezogen werden. Aus den Abbildungen 2.41 und 2.42 auf Seite 81 wird anschaulich klar, daß sich eine Veränderung im Brechungsindex der Schicht vorwiegend in den Phasenverschiebungen der reflektierten Strahlen und damit in der Phasendifferenz Δ bemerkbar macht, während sich eine Modifikation des Absorptionsindexes überwiegend in den Amplituden und damit in $\tan \Psi$ niederschlägt. Da jedoch der Absorptionsindex der Nanopartikelschicht so klein ist, daß er sich bei unterschiedlich ausgebildeten Schichten

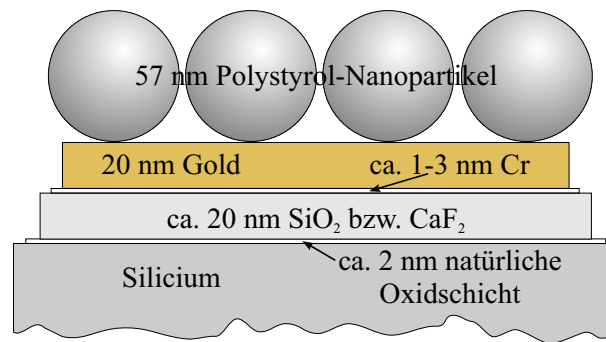


Abb. 3.9: Aufbau der Probe für die Nanopartikelexperimente. Die Höhe der Schichten und der Durchmesser der Kugeln sind vom Maßstab her auf einander abgestimmt.

(ganz im Gegensatz zum Brechungsindex) nicht erkennbar bemerkbar macht, sind die Veränderungen in $\tan \Psi$ so gering, daß keine Auswertung möglich ist. In den weiteren Berechnungen und Modellierungen wird die Absorption der Polystyrol-Nanopartikelschicht vernachlässigt werden. In Δ hingegen sind für unterschiedliche Schichten gut auswertbare Änderungen zu erkennen. Daher werden zur Charakterisierung der erzeugten und gemessenen Nanopartikelschichten die Phasendifferenzspektren Δ_{Schicht} nach Gleichung 3.1 berechnet. Darin sind Δ_{Probe} und Δ_{Substrat} die gemessenen Phasendifferenzspektren von Probe und Substrat.

$$\Delta_{\text{Schicht}} = \Delta_{\text{Probe}} - \Delta_{\text{Substrat}} \quad (3.1)$$

Anhand dieser Differenzspektren lassen sich Aussagen über die Eigenschaften der gemessenen Schichten ableiten und in Beziehung zu den Präparationstechniken und -parametern setzen. Dazu ist es zunächst erforderlich, die unbekannten Eigenschaften der Schicht zu bestimmen, indem die Spektren mit geeigneten Modellen simuliert werden.

Zugrundegelegt wird ein Modell der Probe (siehe Abbildung 3.9), das zunächst aus einem Siliciumwafer als Substrat besteht, der die Strahlung so stark absorbiert, daß er für die Reflexionsmessungen als halbusendliches Medium betrachtet werden kann. Auf diesem Si-Wafer befinden sich verschiedene aufgedampfte Schichten, deren oberste eine 20 nm dicke Goldschicht ist.

Auf diese Goldschicht werden die Nanopartikel aufgebracht. In den Räumen zwischen den Kugeln befindet sich das Umgebungsmedium (Luft), so daß sich diese Schicht als ein heterogenes Gemisch von Polystyrolkugeln in Luft darstellt. Wenn die Inhomogenitäten innerhalb der Schicht ($d_{\text{PS-Kugeln}} = 57 \text{ nm}$) erheblich kleiner sind als die eingestrahnten Wellenlängen während der Spektroskopie ($\lambda \approx 2500 \dots 25000 \text{ nm}$), kann die Schicht für die Spektroskopie und die Berechnung als homogenes Gemisch betrachtet werden, weil

die einzelnen Strukturen nicht mehr auflösbar sind. Die Schicht erhält dabei eine Schichtdicke und effektive optische Konstanten, die über bestimmte Verfahren, z.B. nach Bruggeman, berechnet werden [28, 114, 127].

Um diese „Effektiv-Medium-Approximation“ (EMA) durchführen zu können, müssen einige Voraussetzungen geklärt werden. Bei der Wahl der EMA müssen die Geometrie und das Material der Nanopartikel Berücksichtigung finden. Im Fall sphärischer, dielektrischer Teilchen ist die Bruggeman-EMA eine geeignete Methode. Bei metallischen Partikeln müßten z.B. die Form und der Abstand der Teilchen zueinander besonders berücksichtigt werden, da die Abstrahlung des durch die einfallende Strahlung erzwungenen, sekundären Feldes einer jeden Metallinsel mit denen der Nachbarn koppelt und somit die Gesamtstrahlung beeinflusst. Die im Zusammenhang mit den aufgedampften Metallinselfilmen beschriebenen Inselfilmmodelle berücksichtigen diesen Sachverhalt z.T. unterschiedlich. [40, 108, 111, 156] Für metallbeinhaltende Schichten müssen für unterschiedliche Verdünnungen verschiedene Theorien zur Berechnung eingesetzt werden, um den jeweiligen Metallgehalt der Schicht entsprechend zu berücksichtigen.

Die Berechnung der Bruggeman-EMA erfolgt nach Gleichung 3.2.

$$f_{\text{PS}} \frac{\hat{\varepsilon}_{\text{PS}} - \hat{\varepsilon}_{\text{EMA}}}{\hat{\varepsilon}_{\text{PS}} + 2\hat{\varepsilon}_{\text{EMA}}} + f_{\text{Wirt}} \frac{\hat{\varepsilon}_{\text{Wirt}} - \hat{\varepsilon}_{\text{EMA}}}{\hat{\varepsilon}_{\text{Wirt}} + 2\hat{\varepsilon}_{\text{EMA}}} = 0 \quad (3.2)$$

Darin sind f_{PS} und f_{Wirt} die Volumenanteile des Polystyrols (PS) bzw. des Wirtsmediums in dem Film. Üblicherweise wird als Wirtsmedium (Wirt), in dem das Polystyrol eingebettet ist, das Umgebungsmedium Luft mit $\hat{\varepsilon}_{\text{Wirt}} = \varepsilon_{\text{Luft}} = 1$ verwendet. Damit ist die dielektrische Funktion des Mediums reell. Auch $\hat{\varepsilon}_{\text{PS}} = \varepsilon_{\text{PS}} = 2,5281$ ist reell, da der Brechungsindex von Polystyrol $n = 1,59$ beträgt.

Die Lösung der Gleichung ergibt sich zu:

$$\varepsilon_{\text{EMA}}^2 + z\varepsilon_{\text{EMA}} - \frac{\varepsilon_{\text{PS}}\varepsilon_{\text{Wirt}}}{2} = 0 \quad (3.3)$$

In dieser im allgemeinen komplexen, in diesem speziellen Fall jedoch reellen quadratischen Gleichung besitzt z folgende Bedeutung:

$$z = \frac{(f - 2)\varepsilon_{\text{Wirt}} + (1 - 2f)\varepsilon_{\text{PS}}}{2(f + 1)} \quad (3.4)$$

Die Volumenanteile der beiden Komponenten Luft und Polystyrol am Gesamtvolumen der EMA-Schicht werden in der Berechnung über die Größe des Volumenquotienten f berücksichtigt:

$$f = \frac{f_{\text{PS}}}{f_{\text{Wirt}}} \quad (3.5)$$

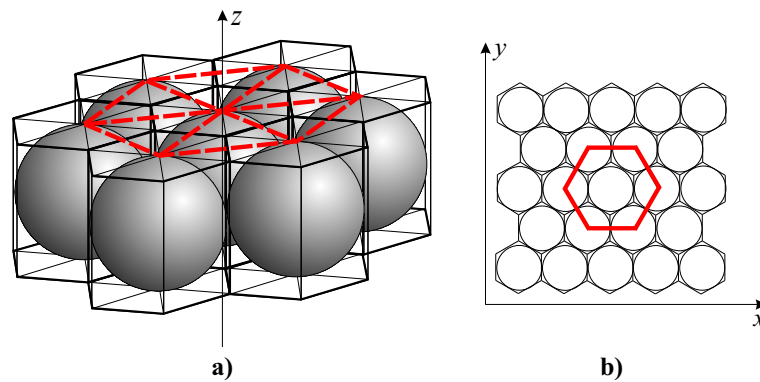


Abb. 3.10: Raumerfüllung der Elementarzelle einer Monolage, (a) $1 + \frac{6}{3}$ Kugeln in Elementarzelle, (b) Kristall in x,y -Ebene mit Kugeln in Elementarzellen. Die Elementarzelle in den beiden Teilabbildungen ist gekennzeichnet durch die beiden Sechsecke, deren Eckpunkte über den Mittelpunkten der PS-Kugeln liegen.

Für die Berechnung der Volumenanteile f_{PS} und f_{Wirt} muß die Raumerfüllung der PS-Kugeln in einer Elementarzelle (EZ) berechnet werden. Es wird zunächst von einem zweidimensionalen hdp Kristall ausgegangen. Als Elementarzelle (siehe Abbildung 3.10) wird ein Körper mit einem regelmäßigen Sechseck als Grundfläche und der Höhe der PS-Kugeln gewählt. Die Verteilung der Kugeln in der EZ ist aus Abbildung 3.10 zu ersehen. Das Volumen der drei Nanopartikel ($d = 57 \text{ nm}$) in der EZ errechnet sich zu $V_{\text{PS-Kugel,EZ}} = 29090 \text{ nm}^3$. Das Volumen der Elementarzelle selbst errechnet sich zu $V_{\text{EZ}} = 48115 \text{ nm}^3$. Für die Raumerfüllung $f_{\text{PS-Kugeln}}$ ergibt sich somit ein Wert von 60,46 %, der sich deutlich von der Raumerfüllung eines dreidimensionalen hdp Kristalls mit 74 % unterscheidet. Der Volumenanteil der Luft beläuft sich damit auf $f_{\text{Wirt}} = 1 - f_{\text{PS-Kugeln}} = 39,54 \%$. Daraus ergibt sich ein Volumenquotient von $f = 1,53$.

Die so gebildete und berechnete Kugelschicht entspricht der im Normalfall maximal erreichbaren Belegungsichte an Kugeln auf der Oberfläche. [19] Deshalb entspricht dieser Zustand 100 % der geforderten Belegungsichte. Abweichungen sind möglich und müssen in der EMA berücksichtigt werden. Werden weniger Kugeln abgeschieden, die Schicht demnach ausgedünnt, sinkt die Belegungsichte auf Werte unter 100 %. Entsprechend steigt die Belegungsichte auf Werte über 100 %, wenn sich Multilagen und damit dreidimensionale Kristalle bilden. Diese Veränderungen werden über den Volumenquotienten f , die Schichtdicke d und evtl. den Ansatz mehrerer unterschiedlicher Schichten behandelt.

Um diesen Sachverhalt anschaulich mit Bezug auf das zu erreichende Ziel ausdrücken zu können, wird im weiteren der Belegungsichte die Einheit der „Monolage“ (ML) zugewiesen. Eine Monolage PS-Kugeln in hdp-Struktur auf der Oberfläche entspricht 100 % der Belegungsichte und damit 1 ML. Wenn 70 % der maximal möglichen PS-Kugeln abgeschieden worden sind,

entspricht das somit einer Belegungsdichte von 0,7 ML. Alle Angaben werden somit als Vielfache oder Bruchteile einer Monolage angegeben. Dabei bleibt die Höhe der Schicht nach wie vor erhalten, da sie durch den Durchmesser der PS-Kugeln bestimmt wird. Die Schicht ist im Vergleich zu 1 ML um 30 % ausgedünnt, so daß die Gitterabstände in der Elementarzelle vergrößert sind. Angaben von z.B. 1,2 ML weisen auf Multilagen hin, da eine Verdichtung über die 100 % in einer Monolage de facto nicht realisierbar ist.

In die Berechnung der EMA wird die Belegungsdichte als Faktor bei der Berechnung der Raumerfüllung durch die PS-Kugeln eingefügt. Dadurch werden die anderen Größen (f_{Luft} und f) automatisch mit beeinflusst. Beläuft sich die Belegungsdichte auf Werte kleiner 1 ML, kann entweder bei unveränderter Elementarzelle der Gehalt an Polystyrol gedanklich reduziert werden oder durch Multiplikation mit dem reziproken Wert der Belegungsdichte die Elementarzelle bei gleichem Inhalt an Polystyrol vergrößert werden. Wird mit einer Belegungsdichte von mehr als 1 ML gerechnet, wird die Schichthöhe für jede dazukommende Lage um den Betrag $\sqrt{(d_{\text{PS}})^2 - (\frac{d_{\text{PS}}}{2})^2}$ erweitert, weil die Kugeln in der räumlichen Kristallstruktur auf die Lücken der unteren Lage gelegt werden. Für die Berechnung werden die PS-Kugeln gleichmäßig auf das gesamte Volumen verteilt. Dadurch ergibt sich eine in der Ebene wiederum vergrößerte Elementarzelle mit fast doppelter Höhe, in der sich näherungsweise die doppelte Anzahl an PS-Kugeln befindet. Im Bereich zwischen ca. 0,8 ML und ca. 1,2 ML muß im Einzelfall getestet werden, welches der beiden Modelle die sinnvolleren Ergebnisse liefert.

Wenn auf diese Weise die effektiven optischen Konstanten der Nanopartikel-Luft-Mischungsschicht ermittelt worden sind, kann die Berechnung der Spektren grundsätzlich mit Hilfe der Fresnel- und Airy-Gleichungen erfolgen, sofern die Goldschicht als nicht mehr transparentes und damit halbunendliches Medium betrachtet wird, wie dies in Kapitel 2.4 aufgrund der Ellipsometriespektren, der optischen Konstanten und der elektrischen Messungen und Berechnungen postuliert wurde. Wenn man sich jedoch z.B. die Ellipsometriespektren 2.20 und 2.21 auf Seite 42 genau anschaut, erkennt man eine immer noch vorhandene, wenngleich geringe Diskrepanz zwischen den 20 nm-Schichten einerseits und den fast deckungsgleichen 30 und 40 nm-Schichten andererseits. Das bedeutet, daß die 20 nm-Schicht für die Strahlung noch nicht vollständig dicht ist. Daher wurde eine Mehrschichtenrechnung programmiert, um die Einflüsse der unter der Goldschicht liegenden Schichten auf das Ergebnis mit einbeziehen zu können. Des weiteren könnte dieses Programm die Grundlage für weitere Berechnungen an den strukturierten Proben bilden. Vereinfachend und nur auf das hier beschriebene Problem zugeschnitten wäre eine Betrachtung der Goldschicht als halbunendliches Medium sicherlich gerechtfertigt.

Als Einfallswinkel für die Messungen und damit auch Berechnungen wurde wegen des Siliciumträgers $\varphi_0 = 65^\circ$ gewählt, um auch die strukturierten Proben mit der gleichen Anordnung messen zu können wie die nicht strukturierten. Die Mehrschichtenrechnung wurde mit dem Algorithmus des Matrixverfahrens nach Abelès durchgeführt. [26, 127] (Eine weitere Möglichkeit wäre das Verfahren nach H. Wolter. [168])

Die Methode nach Abelès stellt für jede Schicht z eine nach den Polarisationskomponenten getrennte, charakteristische 2×2 Matrix $m_{s,z}$ bzw. $m_{p,z}$ auf.

$$m_{s,z} = \begin{pmatrix} \cos \delta_z & -\frac{i}{p_z} \sin \delta_z \\ -ip_z \sin \delta_z & \cos \delta_z \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

$$m_{p,z} = \begin{pmatrix} \cos \delta_z & -\frac{i}{q_z} \sin \delta_z \\ -iq_z \sin \delta_z & \cos \delta_z \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Darin bedeuten:

$$\delta_z = 2\pi \tilde{\nu} d_z \sqrt{\hat{n}_z^2 - (n_0 \sin \varphi_0)^2} \quad (3.8)$$

$$p_z = \sqrt{\hat{n}_z^2 - (n_0 \sin \varphi_0)^2} \quad (3.9)$$

$$q_z = \frac{\cos \varphi_z}{\hat{n}_z} = \frac{\sqrt{\hat{n}_z^2 - (n_0 \sin \varphi_0)^2}}{\hat{n}_z^2} \quad (3.10)$$

Die für die Berechnung von δ_z , p_z und q_z notwendigen optischen Konstanten der verschiedenen Schichtmaterialien werden der Literatur entnommen. [114, 115] Die berechneten Schichtmatrizen werden nach Polarisationskomponenten getrennt miteinander multipliziert zu zwei 2×2 Gesamtmatrizen M_s und M_p . Dabei ist zu beachten, daß die Schichten in der Reihenfolge miteinander multipliziert werden, in der sie von einem einfallenden Strahl vom Umgebungsmedium bis zum Substrat transmittiert werden. Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten r und t errechnen sich nach Gleichung 3.11 und 3.12.

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{(M_{11}^s + M_{12}^s p_{\text{sub}})p_0 - (M_{21}^s + M_{22}^s p_{\text{sub}})}{(M_{11}^s + M_{12}^s p_{\text{sub}})p_0 + (M_{21}^s + M_{22}^s p_{\text{sub}})} \\ r_p &= \frac{(M_{11}^p + M_{12}^p q_{\text{sub}})q_0 - (M_{21}^p + M_{22}^p q_{\text{sub}})}{(M_{11}^p + M_{12}^p q_{\text{sub}})q_0 + (M_{21}^p + M_{22}^p q_{\text{sub}})} \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} t_s &= \frac{2p_0}{(M_{11}^s + M_{12}^s p_{\text{sub}})p_0 + (M_{21}^s + M_{22}^s p_{\text{sub}})} \\ t_p &= \frac{2q_0}{(M_{11}^p + M_{12}^p q_{\text{sub}})q_0 + (M_{21}^p + M_{22}^p q_{\text{sub}})} \end{aligned} \quad (3.12)$$

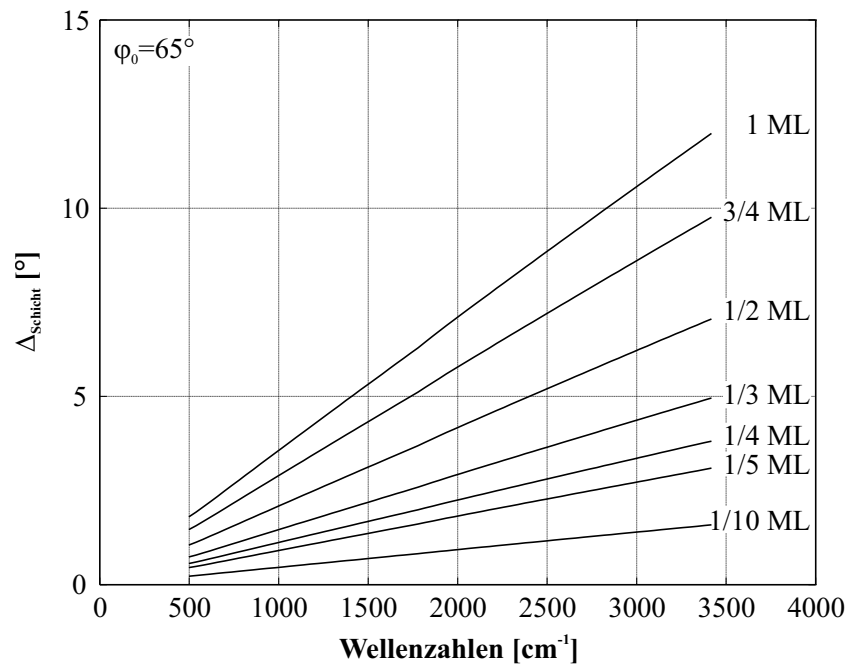


Abb. 3.11: Modellierte Phasendifferenzspektren der Nanopartikelschichten (Δ_{Schicht}) für verschiedene Belegungsdichten. Substrat: Si-Wafer, 20 nm SiO_2 , 1 nm Cr, 20 nm Au

Darin sind die Variablen M_{xy} die jeweiligen Matrixelemente aus den Gesamtmatrizen M_s und M_p .

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Des weiteren entsprechen die Variablen p_{sub} und q_{sub} den p - und q -Ausdrücken für das Substrat und p_0 und q_0 den p - und q -Termen für das Umgebungsmedium.

Aus den Reflexionskoeffizienten r_s und r_p können die ellipsometrischen Parameter $\tan \Psi$ und Δ nach den Gleichungen 2.18 und 2.19 auf Seite 33 errechnet werden. Für die Phasendifferenz Δ_{Schicht} ergeben sich für verschiedene Belegungsdichten die in Abbildung 3.11 dargestellten Spektren.

3.3.6.2 Ergebnisse der Messung der Phasenverschiebung

In der Praxis werden die simulierten Spektren durch Variation der Belegungsdichte mit den aus den gemessenen Spektren errechneten Phasendifferenzspektren der Schicht in Deckung gebracht. Daraus ergibt sich für jede PS-Kugelschicht eine rechnerisch ermittelte Belegungsdichte, die deutlich von den Präparationsparametern abhängt. Die Ergebnisse dieser Auswertung konnten nicht mit einer unabhängigen Methode überprüft werden. Die räumliche Verteilung der Nanopartikel auf der Oberfläche war äußerst inhomogen,

wie sich aus den REM-Bildern ergab. Es erschien nicht möglich, repräsentative REM-Bilder zu erstellen und durch Auszählen der Kugeln einen Vergleich zu der hier beschriebenen Methode der Bestimmung über die Phasendifferenz herzustellen. Eine indirekte Prüfung über die Massenzunahme durch die Belegung konnte ebenfalls nicht durchgeführt werden, da in dem Reinraum, in dem die Experimente durchgeführt worden sind, keine Waage zur Verfügung stand, mit der Massen von $10^{-6} - 10^{-8}$ g (pro cm^2 -Substratfläche) hätten bestimmt werden können. Eine Validierung konnte daher nicht erfolgen.

In den Abbildungen 3.12 und 3.13 sind die Einzelspektren von Substrat und Probe sowie die errechnete Phasendifferenz der Schicht mit dem Ergebnis der Simulation am Beispiel der Probe 67 dargestellt.

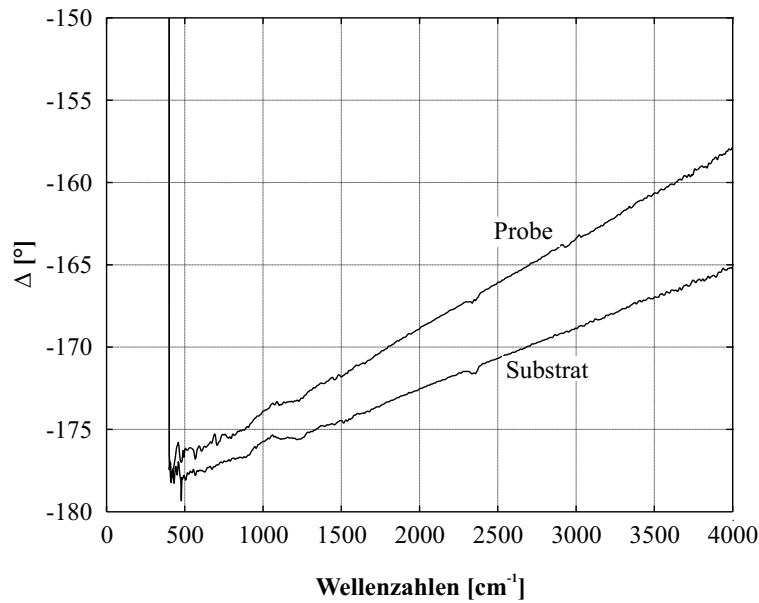


Abb. 3.12: Gemessene Substrat- und Probenspektren einer Nanopartikelschicht (Substrat und Probe 67). Substrat: Si-Wafer + 17 nm SiO₂ + 20 nm Au; Vorbehandlung: 10 min Plasmacleaner bei $p_{\text{Restgas}} = 266$ Pa; Aufgabe von ca. 200 μL 1 %iger Suspension; Rotationsgeschwindigkeit $v_{\text{rot}} = 2000$ U min⁻¹.

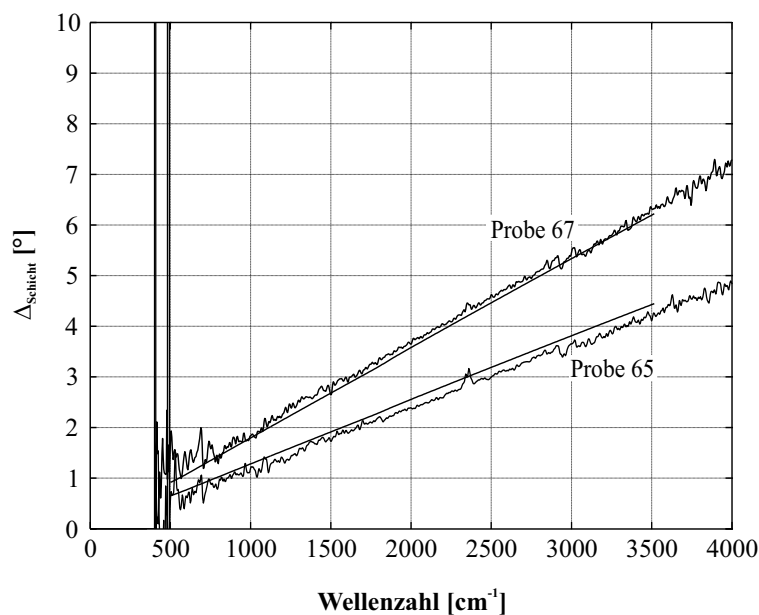


Abb. 3.13: Messung und Modellierung von Δ_{Schicht} der Proben 65 und 67. Substrat: Si-Wafer + 17 nm SiO₂ + 20 nm Au; Vorbehandlung: 10 min Plasmacleaner bei $p_{\text{Restgas}} = 266$ Pa; Aufgabe von ca. 200 μL 1 %iger Suspension; Probe 65: Rotationsgeschwindigkeit $v_{\text{rot}} = 4000$ U min⁻¹; Probe 67: Rotationsgeschwindigkeit $v_{\text{rot}} = 2000$ U min⁻¹. Die Schichtphasendifferenz von Probe 67 wurde aus den Δ -Spektren der Abbildung 3.12 berechnet.

3.4 Diskussion

Zur Präparation der Nanopartikelschichten auf der aufgedampften Goldschicht wurden nacheinander zwei unterschiedliche Verfahren verwendet. Viele Erkenntnisse aus den zunächst durchgeführten Aufschleuder- und Strukturierungsexperimenten lassen sich auf die nachfolgenden Tauchexperimente übertragen, so daß die Experimente in dieser Reihenfolge behandelt werden.

3.4.1 Aufschleuderverfahren

3.4.1.1 Ermittlung des Parameterbereiches für die Präparation der Nanopartikelschichten

Aus der Literatur waren Informationen bezüglich der Erzeugung von Nanopartikelmonolagen mit Teilchen von ca. 60 nm Durchmesser nicht erhältlich. Daher wurde in Vorexperimenten zunächst der Parameterbereich ermittelt, der für die Erzeugung von Nanopartikelmonolagen geeignet ist. Dazu wurde die Drehgeschwindigkeit zwischen 500 und 4000 U min⁻¹ und die Konzentration der Nanopartikelsuspension zwischen 10⁻⁴ % und 2 % variiert. Das Aufgabevolumen wurde der Größe der Oberfläche angepaßt. In einigen aufeinanderfolgenden Experimenten wurden die Proben auch mehrfach mit den gleichen Suspensionsvolumina befrachtet.

Zunächst wurde bei den Experimenten auf die Reinigung und Aktivierung der Goldoberflächen im Plasmacleaner verzichtet und die Substrate allein mit organischen Lösungsmitteln gereinigt. Wichtig für die Erzeugung von Monolagen ist aber die Benetzbarkeit der Goldoberfläche, so daß statt der rein wäßrigen Suspension ein Wasser/Methanol-Gemisch als Suspensionsgrundlage eingesetzt wurde. Im Gegensatz zur rein wäßrigen Suspension zogen sich die aufgegebenen Tropfen nicht unmittelbar zusammen, sondern zerliefen leicht auf der Oberfläche. Die Kontaktwinkel lagen bei ca. 45°. Es wurden Konzentrationen von 10⁻⁴ % bis 10⁻² % bei Rotationsgeschwindigkeiten von 500 bis 2000 U min⁻¹ getestet. Diese Proben wurden mit der IR-Ellipsometrie gemessen und über die in Kapitel 3.3.6 beschriebene Methode ausgewertet. Es hat sich gezeigt, daß die Messungen der Proben mit Suspensionskonzentrationen von 10⁻⁴ % nicht mehr auswertbar sind. Ohnehin sind Belegungsdichten von 1/100 ML bis 1/300 ML für das Ziel dieser Experimente nicht sinnvoll. Belegungsdichten zwischen 1/15 ML und 1/100 ML sind erreichbar mit Suspensionskonzentrationen zwischen 10⁻³ % und 10⁻² %. Dabei sind die Werte aber nicht reproduzierbar und weisen eine erhebliche Zufälligkeit auf. Zum Beispiel errechnen sich die Belegungsdichten der drei Proben 41, 42 und 43 zu 1/24 ML, 1/100 ML und 1/18 ML, obwohl aufgrund der sich von Probe zu Probe jeweils verdoppelnden Rotationsgeschwindigkeit von 500 über 1000 bis

2000 U min⁻¹ damit zu rechnen gewesen wäre, daß die Probe 41 die höchste und die Probe 43 die niedrigste Belegungsdichte aufweisen würde. Eine Systematisierung der Ergebnisse dieser Experimente ohne Plasmacleaner ist daher nicht möglich.

Um die Benetzbarkeit der Goldoberfläche einerseits zu verbessern und andererseits die Originalsuspension nicht mit fremden Lösungsmitteln verdünnen zu müssen, wurden die Proben mit dem Plasmacleaner gereinigt und aktiviert. Dabei wurden die Proben sehr milden Bedingungen (Verweilzeit im Plasma $\Delta t_{\text{Verweilzeit}} = 5 \dots 10$ min, Restgasdruck im Rezipienten $p_{\text{Restgas}} = 266$ Pa) ausgesetzt, um eine Schädigung der Oberfläche durch den Einsatz des Plasmacleaners zu vermeiden, da Gold auf dielektrischen Materialien wie SiO₂ oder CaF₂ allein, wie die Substrate zunächst aufgebaut waren, schlecht haftet. Aufgrund der Ergebnisse der Experimente ohne Plasmacleaner-Verwendung (s.o.) wurden Suspensionsverdünnungen zwischen 10⁻² % und 2 % verwendet. Die Rotationsgeschwindigkeiten lagen im allgemeinen bei 2000 U min⁻¹. Darüberhinaus wurden auch 500, 1000 und 4000 U min⁻¹ versucht.

Es zeigte sich, daß nur die Probe nicht auswertbar bzw. modellierbar war, die mit der geringsten Suspensionskonzentration (10⁻² %) belegt und mit der höchsten Rotationsgeschwindigkeit (4000 U min⁻¹) geschleudert worden war und somit die wenigsten Nanopartikel auf der Oberfläche besaß. Nach der Berechnung der Phasenverschiebung Δ_{Schicht} der Nanopartikelschicht ergaben sich Belegungsdichten von 0,033 ML bis zu 0,4 ML. Die aus den Messungen ermittelten Δ_{Schicht} -Spektren der beiden Proben 65 und 67 sind in Abbildung 3.13 zusammen mit den modellierten Spektren dargestellt. Die Präparationsparameter der Proben sind in der Bildunterschrift vermerkt. Aus den Modellierungen ergeben sich für die beiden Proben Belegungsdichten von 0,29 ML (Probe 65) bzw. 0,4 ML (Probe 67). Das entspricht der Erwartung, daß eine höhere Rotationsgeschwindigkeit für eine geringere Belegungsdichte bei Aufgabe gleichkonzentrierter Suspensionen sorgt, weil die Schichtdicke der Suspension über dem Substrat sich mit höherer Rotationsgeschwindigkeit verringert. Andererseits tritt mit dem Einsetzen der Rotation augenblicklich der Trocknungsprozeß ein. Dadurch wird die auf dem Substrat zurückbleibende Suspensionsschicht leicht aufkonzentriert. Mit der Verdopplung der Rotationsgeschwindigkeit halbiert sich somit die Belegungsdichte nicht, sondern nimmt etwas höhere Werte an.

In den rasterelektronenmikroskopischen Bildern läßt sich die Struktur der entstandenen Nanopartikelschichten beobachten. In den Abbildungen 3.14 a und 3.15 a ist deutlich zu sehen, daß die Nanopartikel sich in einer hexagonal dichten Packung anordnen, wenngleich es sich jeweils immer um relativ kleinräumige Domänen handelt, in denen diese Anordnung zu beobachten ist.

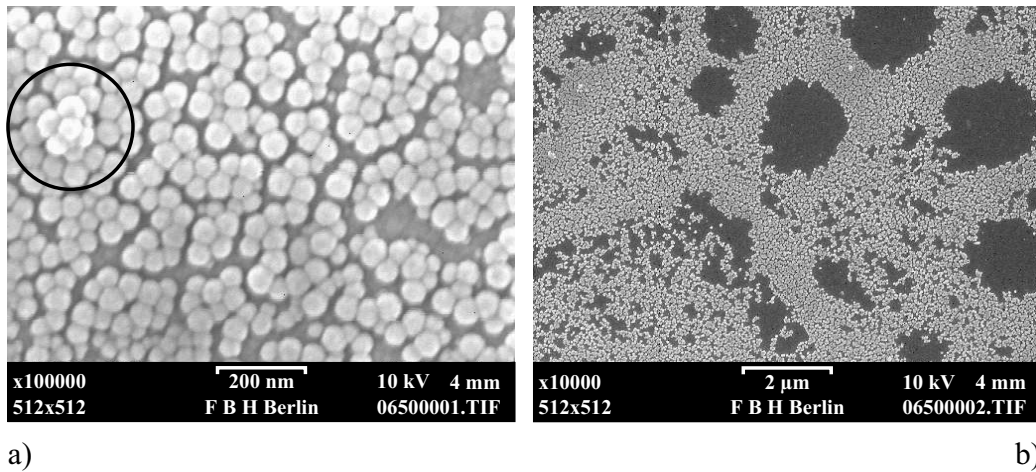


Abb. 3.14: REM-Aufnahmen der Probe 65 (siehe auch Abbildung 3.13)

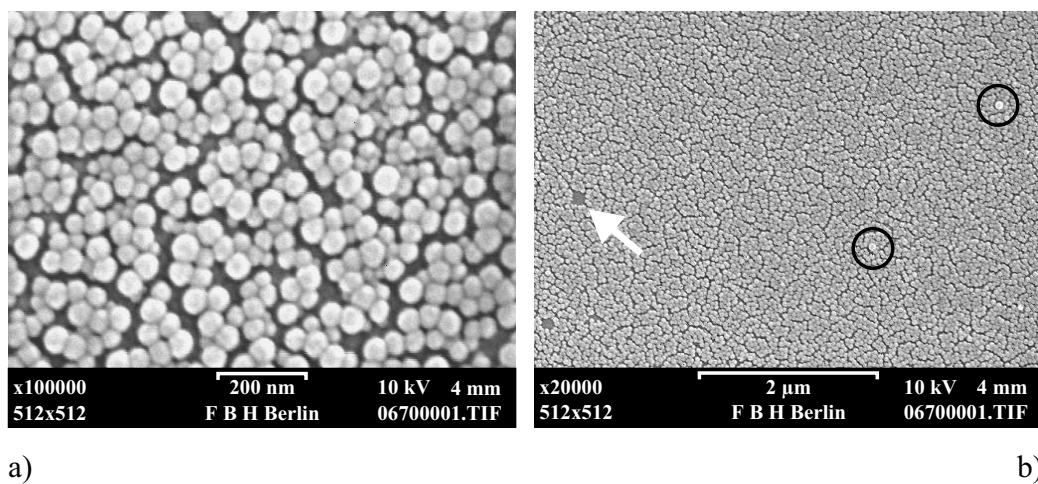


Abb. 3.15: REM-Aufnahmen der Probe 67 (siehe auch Abbildung 3.13)

Diese Strukturen werden meistens durch den Einbau von Nanopartikeln anderer Größe aufgebrochen. In beiden Abbildungen fallen die unterschiedlich großen Nanopartikel auf. Die meisten besitzen zwar den angegebenen Durchmesser von ca. 57 nm, wie durch Vergleich mit den in den Bildern angegebenen Maßstäben ersichtlich ist. Dennoch verursacht die nicht unerhebliche Anzahl meist kleinerer Teilchen Störungen im Aufbau geordneter Schichten. Bei diesen Schichten handelt es sich um Monolagen, wie den Bildern 3.14 und 3.15 zu entnehmen ist. Insbesondere an der mit einem weißen Pfeil gekennzeichneten Stelle in Abbildung 3.15 b ist die unter den Kugeln liegende Goldschicht aufgrund einer Fehlstelle in der Kugelschicht an der einheitlich dunklen Färbung im Vergleich zu den hell erscheinenden PS-Kugeln deutlich zu erkennen. Vereinzelt befinden sich weitere Nanopartikel oder Nanopartikelcluster in der zweiten Schicht. Diese Stellen sind mit schwarzen Kreisen in den Abbildungen 3.14 a und 3.15 b gekennzeichnet.

Die Belegungsdichten von unter 1 ML können drei Ursachen haben, die hier im Zusammenhang mit den Proben 65 und 67 beschrieben werden. Durch die offensichtlich unterschiedlichen Größen der verwendeten, eigentlich monodispersen Polystyrolnanopartikel werden Fehlstellen in den zweidimensionalen Kristall eingebaut, die zu Löchern und Rissen in der Schicht führen. Dadurch entstehen unbedeckte Stellen. Zusätzlich verursachen die unterschiedlich großen Partikel Fehler in der Modellierung. Wenn in der gemessenen Probe aufgrund des unterschiedlichen Durchmessers der deponierten Kugeln (siehe Abbildung 3.16 a) weniger Polystyrol vorhanden ist, als in dem Modell für die Berechnung notwendigerweise angenommen wird (siehe Abbildung 3.16 b), weil das Ausmaß der Polydispersität unbekannt ist, wird dieser Unterschied in der Berechnung unmerklich durch eine Verdünnung der Schicht mit Luft ausgeglichen. Der dritte Beitrag wird geleistet durch unbedeckte, größere Flächen, wie sie z.B. in Abbildung 3.14 b zu sehen sind. Solche Stellen befinden sich über die gesamte Probe verteilt in unterschiedlicher Größe und Dichte. Die Ursachen dafür sind unbekannt. Zwar treten an einigen Stellen auch die sog. „Kometen“ auf – bei SpinCoating-Experimenten häufiger anzutreffende Filmdefekte, die durch Verunreinigungen entstehen, die das Fließverhalten des filmbildenden Materials während des Schleudervorgangs beeinflussen –, jedoch sind in der Mitte der in Abbildung 3.14 b erkennbaren Defekte keine wie bei den Kometen üblichen Verunreinigungen festzustellen. Alle drei Punkte sorgen letztlich für eine Herabsetzung der ermittelten Belegungsdichte, wobei der zweite Aspekt in der Auswertung tatsächlich eine Verfälschung beinhaltet, die nur schwer zu korrigieren ist. Daher ist es von besonderer Wichtigkeit, Nanopartikel mit einer besonders hohen Monodispersität zu verwenden.

Aufgrund der Erfahrungen aus diesen Versuchen wurde für die weiteren Experimente der Parameterbereich erneut eingeschränkt. Es wurden bei

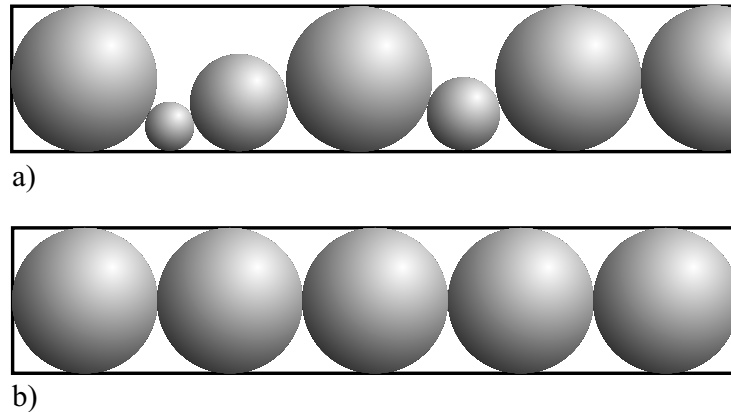


Abb. 3.16: Unterschiede im Schichtaufbau mit polydispersen (a) und monodispersen (b) (theoretisches Modell) Nanopartikeln. Ein vom theoretischen Modell abweichender Schichtaufbau hat über die Materialzusammensetzung in der Schicht direkten Einfluß auf die Ergebnisse der Effektiv-Medium-Approximation (EMA) (siehe auf Seite 137).

einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 U min^{-1} die drei Suspensionskonzentrationen 0,1 %, 0,5 % und 1 % verwendet. Die Substrate bestanden aus einer 28 nm SiO_2 -Schicht auf einem Silicium-Wafer. Die SiO_2 -Schicht ist mit 20 nm Au bedampft worden.

Einige dieser Substrate wurden im Plasmacleaner einer Belastungsprobe unterzogen, mit dem Ziel, die Benetzbarkeit der Oberfläche durch eine stärkere Aktivierung zu verbessern. Bei diesen Experimenten waren jedoch wiederholt starke Beschädigungen an den Oberflächen zu verzeichnen, so daß einige Proben unbrauchbar waren. Probe 200 wurde z.B. für 10 min bei einem Restgasdruck von $p_{\text{Restgas}} = 146 \text{ Pa}$ im Plasmacleaner behandelt. Bereits bei der Aufgabe des ersten Tropfens der Suspension platzte die Goldschicht ab und schwamm in Teilen auf der Oberfläche des Flüssigkeitstropfens. In Abbildung 3.17 a sind die Überreste der Probe zu sehen. Es stellte sich durch systematische Parametervariation heraus, daß die Belastbarkeitsgrenze dieser Substrate bei $p_{\text{Restgas}} \approx 266 \text{ Pa}$ lag (siehe Probe 204 in Abbildung 3.17 b). Erklärt werden kann diese Beobachtung durch folgende Überlegung: Die Form eines Tropfens, der eine Oberfläche benetzt, wird bestimmt durch ein kompliziertes Gleichgewicht verschiedener Kräfte bzw. Oberflächenspannungen. Wichtig hierbei sind insbesondere die Grenzflächen zwischen Wasser und Luft, Wasser und Gold und die Dreiphasengrenzlinie Wasser-Luft-Gold. Die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Gold sorgt dafür, daß der Tropfen auseinandergezogen wird, während die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Luft für eine Kraft sorgt, die die Flüssigkeit in eine Kugelform mit möglichst geringer Oberfläche bringen möchte. Wird diese rücktreibende Kraft größer als die Kraft, die die Goldschicht auf dem Substrat haften läßt, kann der Wassertropfen die Goldschicht ablösen. Sie legt sich dann um

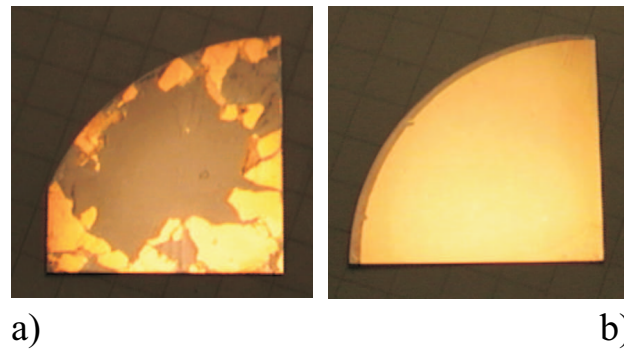


Abb. 3.17: Oberfläche der aufgedampften Metallschichten als Folge der unterschiedlichen Aggressivität der Plasmacleaner-Behandlung und nach Aufgabe eines Tropfens der Suspension. (a) Probe 200; (b) Probe 204 (schadfrei)

den Wassertropfen herum. Je stärker die Goldoberfläche hydrophiliert wird, desto stärker verläuft der Wassertropfen auf der Oberfläche und bildet somit ein immer ungünstigeres Verhältnis von Flüssigkeitsvolumen einerseits und Oberfläche zwischen Luft und Wasser andererseits. Daher können schlecht haftende Schichten nur schwach im Plasmacleaner aktiviert werden.

Um eine bessere Benetzbarkeit erzeugen zu können, wurden deshalb für weitere Experimente die Substrate mit einer zusätzlichen Ti- bzw. Cr-Schicht als Haftvermittler zwischen der Gold- und der SiO_2 - bzw. CaF_2 -Schicht bedampft. Durch diese 1 bis 3 nm dicken Schichten wurde das Gold so stark auf der dielektrischen Unterlage stabilisiert, daß die Substrate über eine Zeitdauer von 30 min bei einem Druck von $p_{\text{Restgas}} = 200 \text{ Pa}$ dem Plasma im Plasmacleaner schadfrei ausgesetzt werden konnten.

Um die Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu erhalten, wurden die Substrate zunächst weiterhin mit einem Restgasdruck von $p_{\text{Restgas}} = 266 \text{ Pa}$ für 5 – 10 min im Plasmacleaner behandelt. Die so vorbehandelten Substrate wurden bei einer Rotationsgeschwindigkeit von $v_{\text{rot}} = 2000 \text{ U min}^{-1}$ mit einem Volumen von ca. $200 \mu\text{L}$ einer der drei Konzentrationen 0,1 %, 0,5 % und 1 % befrachtet. Die Auswertung erfolgte nach dem in Kapitel 3.3.6 beschriebenen Modell. In Abbildung 3.18 sind die errechneten Belegungsdichten gegen die Konzentrationen der aufgegebenen Suspensionen aufgetragen. Durch die Punkte läßt sich eine Regressionsgerade legen, die durch den Ursprung des Diagramms läuft. Die Steigung der Geraden beträgt 0,4 und der Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,945$.

Es zeigte sich, daß die Erzeugung von Nanopartikelmonolagen mit Hilfe des Schleuderverfahrens grundsätzlich möglich ist. Durch die Reinigung der Substrate im Plasmacleaner wurde die Benetzbarkeit der Oberfläche durch die Suspension als wichtige Voraussetzung für die Erzeugung dieser Schichten verbessert. Eine haftvermittelnde Zwischenschicht aus Chrom oder Titan

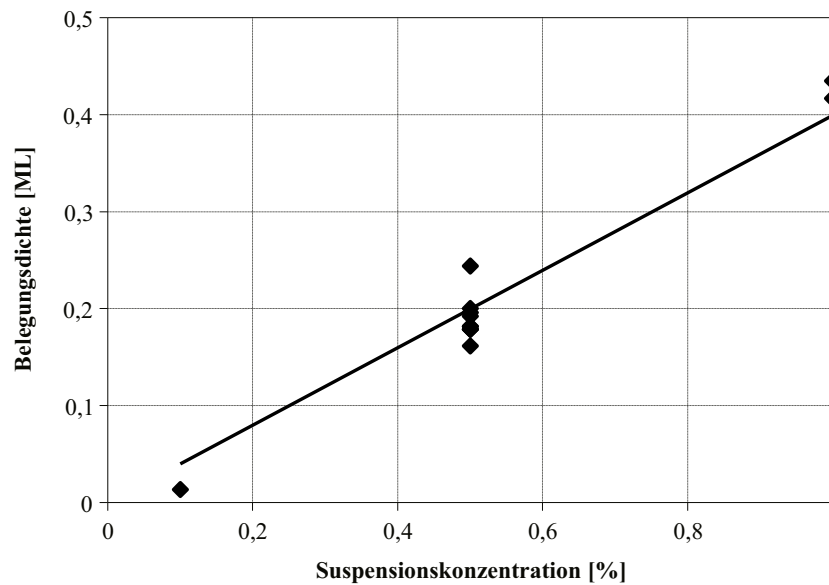


Abb. 3.18: Abhängigkeit der Belegungsdichte von der Suspensionskonzentration: $v_{\text{rot}} = 2000 \text{ U min}^{-1}$; $c = 0,1 \text{ \%, } 0,5 \text{ \%, } 1 \text{ \%$; 5 – 10 min Plasmacleaner bei $p_{\text{Restgas}} = 266 \text{ Pa}$

verhindert die Ablösung der Goldschicht von dem dielektrischen Untergrund und sorgt für die nötige mechanische Stabilität.

3.4.1.2 Strukturierung der Goldschichten im Ar-Plasma

Nachdem es grundsätzlich möglich ist, Nanopartikelschichten aus Teilchen mit einem Durchmesser von 60 nm in Monolagen zu erzeugen – für Partikeldurchmesser im oberen Nanometer- und Mikrometerbereich ist das, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, relativ unproblematisch –, sind als nächstes die Parameter für die Strukturierung im Ar-Plasma zu bestimmen. Um sicherzugehen, daß tatsächlich Monolagen vorliegen, wurde die Mehrzahl der hierfür verwendeten Proben mit einer 0,5 %igen Suspension präpariert. Die ellipsometrische Auswertung der entstandenen Schichten ergab Belegungsdichten von ca. 0,2 ML (siehe Abbildung 3.18). Diese Proben wurden, wie in Kapitel 3.3.4.2 beschrieben, im Ar-Plasma geätzt. Dazu wurde unter der Verwendung der ansonsten zum Ätzen von Gold üblichen Parameter eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Ätzdauern durchgeführt. Wie lange die einzelnen Proben dem Ar-Plasma ausgesetzt waren, sowie weitere Informationen zum Substrat und der Konzentration der Suspension, können der Tabelle 3.1 auf der nachfolgenden Seite entnommen werden.

Die geätzten Proben wurden ellipsometrisch gemessen. Bei der Betrachtung der einzelnen $\tan \Psi$ - und Δ -Spektren in den Abbildungen 3.19 und 3.20 wird sichtbar, daß es abhängig von der Behandlungsdauer zu z.T. deutli-

Tab. 3.1: Probeninformationen und Behandlungsdauern im Ar-Plasma für die Proben 204, 207–217

Probe	Polystyrol Konzentration (%)	Anzahl der Mono- lagen PS-Kugeln (nach ellipsometr. Messungen)	Substrat	Dauer der Behandlung im Ar-Plasma (s)
204	1,0	0,43	20 nm Au 28 nm SiO ₂ Si	60
207	0,5	0,20		60
208	0,1	0,01		300
209	0,5	0,18		30
210	0,5	0,18		45
211	0,5	0,19		75
212	0,5	0,18	20 nm Au 1 nm Ti 20 nm SiO ₂ Si	90
213	0,5	0,24		105
214	0,5	0,18		120
215	0,5	0,20		132
216	0,5	0,16		150
217	0,5	0,18		60

chen Veränderungen in den Spektren kommt. Die Ursachen finden sich in der fortschreitenden Strukturierung der Goldschichten im Ar-Plasma.

In Abbildung 3.19 sind alle Δ -Spektren aufgeführt, wobei die Spektren aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgehend von Probe 208 um jeweils $+5^\circ$ gegenüber der vorherigen Probe verschoben wurden. Bis zu einer Ätzdauer von 75 s sind kaum Veränderungen in den Spektren der Proben 209, 210, 204, 207, 217 und 211 zu erkennen. Sie zeigen zwar eine Verschiebung im Vergleich zu den Spektren vor der Plasmabehandlung. Eindeutige spektrale Strukturen, die auf erfolgreiche Strukturierungen hinweisen, sind jedoch nicht erkennbar. Innerhalb dieser sechs Proben zeigen allerdings zwei Proben (207 und 211) eine im Bereich der Reststrahlenbande des Glases zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} deutlich erkennbare Struktur, die vermuten läßt, daß die zu ätzende Goldschicht bereits stark abgetragen worden ist. Diese beiden Goldschichten sind transparent genug, um die Reststrahlenbande des unter der Schicht liegenden Glases zumindest teilweise im Spektrum erscheinen zu lassen.

In den Δ -Spektren der weiteren Proben (212, 213, 214, 215, 216 und 208) tritt die Reststrahlenbande des Glases deutlich in Erscheinung. Das ist ein starkes Indiz, daß die Goldschicht bis auf die darunterliegende Schicht aus Siliciumdioxid durch den Beschuß von Ar-Kationen entfernt worden ist.

In den $\tan\Psi$ -Spektren in Abbildung 3.20 ist eine Aufteilung der Proben in Abhängigkeit der nach dem Ätzen noch verbliebenen Goldschichtdicke

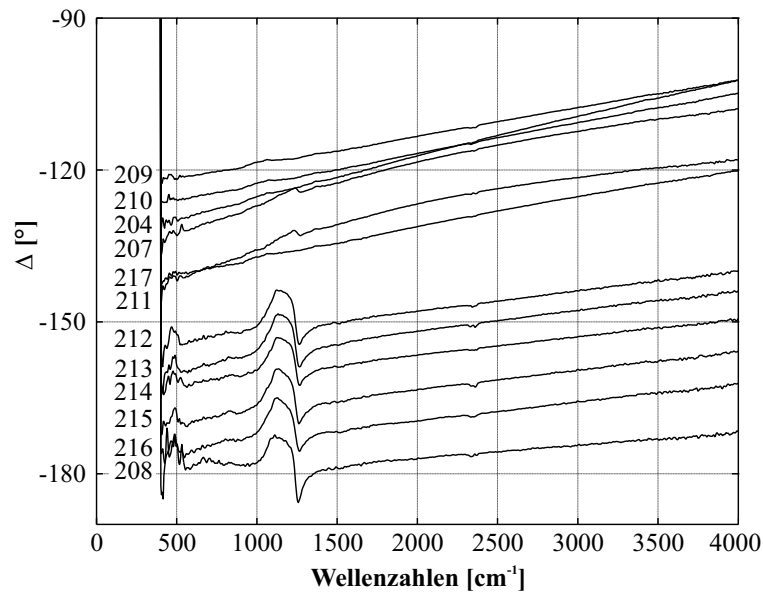


Abb. 3.19: Gemessene Δ -Spektren der über die Methode des SpinCoatings hergestellten Proben nach Beendigung des Ätzvorganges im Ar-Plasma. Die Spektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils zum vorhergehenden Spektrum um $+5^\circ$ verschoben worden. Das unterste Spektrum der Probe 208 wurde nicht verschoben. Die Ätzdauer nimmt in den Spektren grundsätzlich von oben nach unten zu.

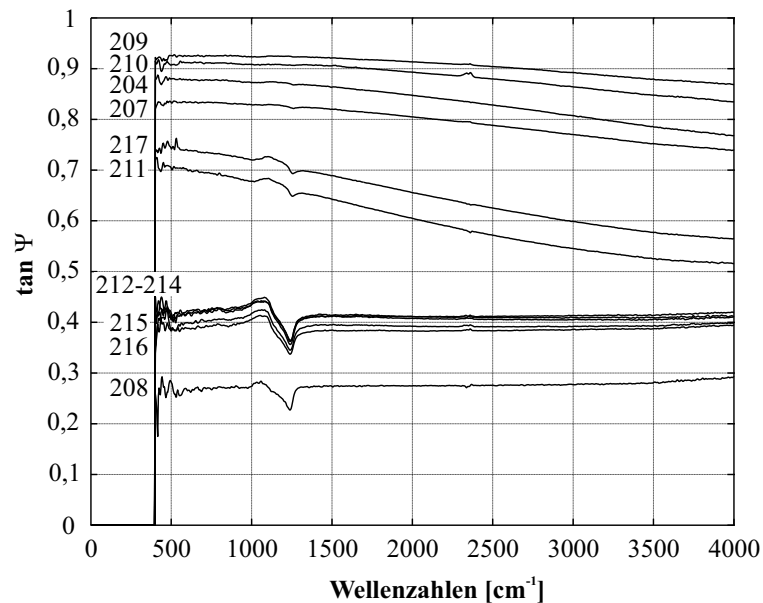


Abb. 3.20: Gemessene $\tan \Psi$ -Spektren der über die Methode des SpinCoatings hergestellten Proben nach Beendigung des Ätzvorganges im Ar-Plasma. Die Ätzdauer nimmt in den Spektren grundsätzlich von oben nach unten zu. Diese Spektren sind im Gegensatz zu den Δ -Spektren in Abbildung 3.19 nicht verschoben.

in zwei Bereiche zu sehen. Die Spektren lagen vor Beginn der Ätzprozedur zwischen $\tan \Psi = 0,932$ und $\tan \Psi = 0,947$. Das stimmt gut mit dem errechneten $\tan \Psi$ -Wert einer 20 nm Goldschicht auf einer Glasoberfläche überein. Der Wert liegt bei $\tan \Psi = 0,948$. Mit einsetzender und dann fortschreitender Strukturierung im Ar-Plasma wird zunächst ein zunehmender Teil des Goldes entfernt. Während der obere Teil der ehemals 20 nm-dicken Goldschicht bereits Strukturen enthält, die mit zunehmender Ätzdauer immer tiefer werden, wird der untere, noch nicht strukturierte und damit geschlossene und dichte Teil der Schicht in der Schichtdicke zunehmend reduziert. Die Reflexionseigenschaften der Probe werden kontinuierlich verändert. In den $\tan \Psi$ -Spektren werden die reflektierten Amplitudenbeträge der p- und s-Komponente der Strahlung betrachtet. Die Proben lassen sich anhand der Spektren in Abbildung 3.20 in zwei Gruppen einteilen, von denen die eine sich insbesondere dadurch auszeichnet, daß die Proben langsam an metallischem Charakter verlieren. Die $\tan \Psi$ -Spektren entfernen sich mit zunehmender Ätzdauer von $\tan \Psi = 1$ und nähern sich Werten von $\tan \Psi = 0,7 \dots 0,5$ und damit dielektrischem Verhalten. Die zweite Gruppe zeichnet sich durch genau dieses dielektrische Verhalten aus. Die $\tan \Psi$ -Spektren der fünf Proben 212, 213, 214, 215 und 216 liegen im Bereich um $\tan \Psi = 0,4$. Die letzte Probe 208 liegt bei ca. $\tan \Psi = 0,3$. Diese sechs Proben zeigen deutlich die Reststrahlenbande der SiO_2 -Schicht, die sich unterhalb der Goldschicht befindet. In der Auftragung der $\tan \Psi$ -Werte bei $\tilde{\nu} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ gegen die Dauer der Ätzprozedur im Ar-Plasma in Abbildung 3.21 ist noch einmal deutlich die Verringerung der $\tan \Psi$ -Werte der ersten sechs Proben mit zunehmender Ätzdauer und das Plateau zu sehen, auf dem sich die weiteren fünf Proben befinden. Die Probe 208 ist mit 300 s erheblich zu lange dem Argonangriff ausgesetzt gewesen.

Die Zeitdauer für die Entfernung der 20 nm Goldschicht liegt zwischen 75 und 90 Sekunden. Um sicherzugehen, daß bei folgenden Experimenten die Ätzung in jedem Fall vollständig erfolgt, d.h. die entstehenden Goldinseln tatsächlich voneinander getrennt werden, wird eine Behandlungsdauer von 120 s vorgesehen. Diese Zeitdauer liegt inmitten des Plateaus in Abbildung 3.21. Damit wird zwar die Probe etwas überätzt, da aber eine ca. 20 – 30 nm dicke SiO_2 - bzw. CaF_2 -Pufferschicht vorhanden ist, wird das eigentliche Trägermaterial Si nicht angegriffen. Somit können sich keine Goldsilicide bilden, die evtl. eine Leitfähigkeit zwischen den Inseln erzeugen könnten. [122]

Für die Strukturierung der maskierten Goldoberflächen im Ar-Plasma konnten anhand einer Versuchsreihe optimierte Parameter ermittelt werden. Der Fortschritt der Strukturierung läßt sich durch die $\tan \Psi$ -Spektren genau verfolgen, die sich von $\tan \Psi < 1$ für massive Metallfilme bis hin zu $\tan \Psi \approx 0,4$ für dielektrische Iselfilme entwickeln. Des weiteren tritt mit

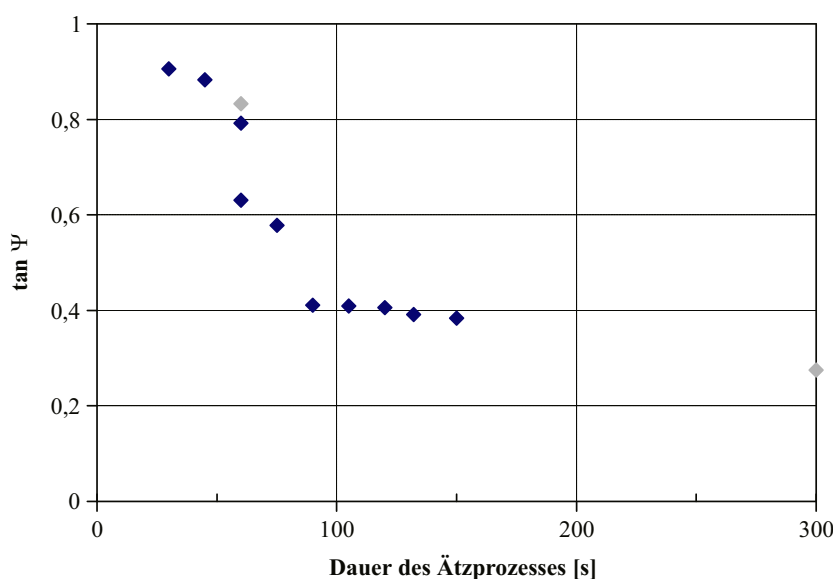


Abb. 3.21: Gemessene $\tan \Psi$ -Werte aus den Spektren der Abbildung 3.20 bei 2400 cm^{-1} nach Beendigung des Ätzvorganges gegen die Dauer der Ätzprozedur. Die Proben wurden mit einer 0,5 %igen Suspension über die Methode des Spin-Coatings hergestellt. Für die Proben mit den roten Symbolen wurde abweichend eine 1 %ige bzw. 0,1 %ige Suspension verwandt (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 151).

fortschreitendem Ätzprozeß die Reststrahlenbande der Indikator- und Pufferschicht aus SiO_2 zunehmend in Erscheinung, bis die Goldschicht vollständig durchgeätzt ist und die Form der Spektrenstruktur sich kaum noch verändert. Wird der Ätzvorgang weitergeführt, wird die SiO_2 -Schicht zunehmend ausgedünnt, so daß sich auch die Amplitude der Reststrahlenbande im Spektrum verringert.

3.4.1.3 Entfernung der PS-Kugelreste von der Oberfläche

Die geätzten Proben 204 und 207–217 wurden nach den ellipsometrischen Messungen mehrfach mit Oxacyclopentan (Tetrahydrofuran THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) oder Trichlormethan (CHCl_3) abgespült, um die Überreste des Polystyrols zu entfernen. Polystyrol löst sich leicht sowohl in THF als auch in CHCl_3 . Die getrockneten Proben wurden im Anschluß an die Säuberung erneut ellipsometrisch gemessen. Bei der Betrachtung dieser Spektren im Vergleich zu den Spektren der frisch strukturierten Proben ist zunächst nur eine geringe Parallelverschiebung der zu einer Probe gehörenden beiden Spektren entlang der Δ -Achse zu erkennen (siehe Abbildung 3.27 auf Seite 159). Eine derartige Verschiebung wird aber nicht durch den Verlust der Schicht hervorgerufen. Die Entfernung der PS-Überreste müßte entsprechend den Überlegungen in Kapitel 3.3.6 und den Spektren in Abbildung 3.11 auf Seite 141 zu Spektren mit einem anderen Neigungswinkel führen.

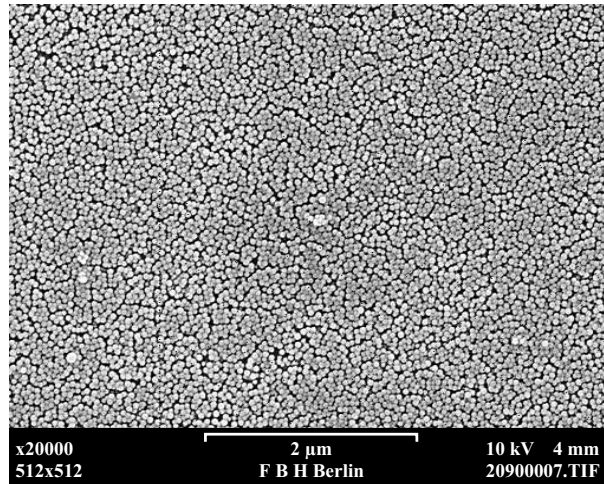


Abb. 3.22: REM-Aufnahme der Probe 209 nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF

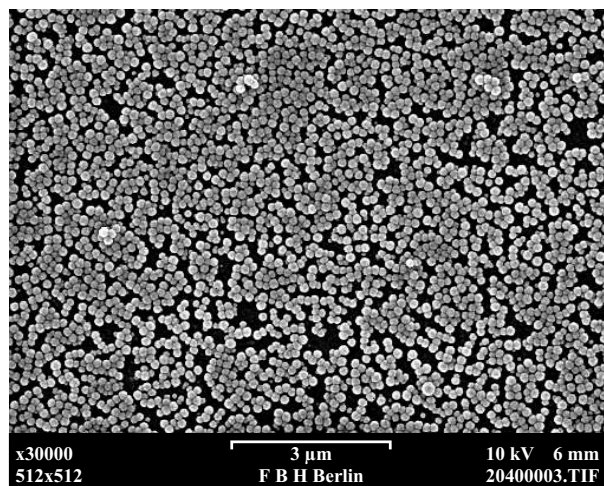


Abb. 3.23: REM-Aufnahme der Probe 204 nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF

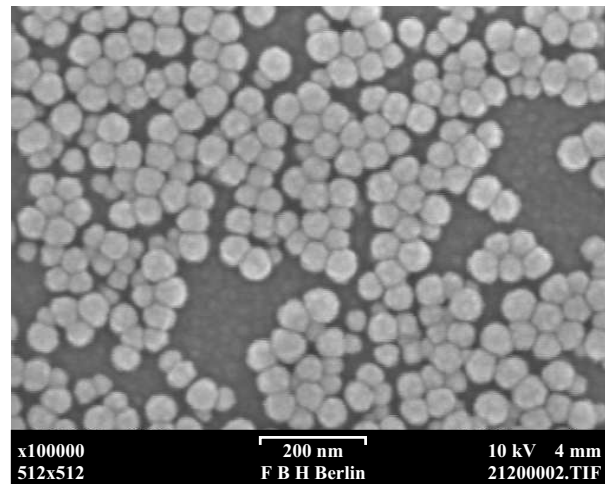


Abb. 3.24: REM-Aufnahme der Probe 212 nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF

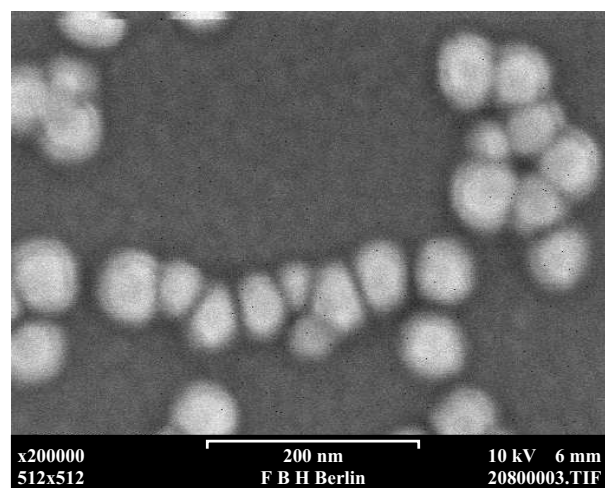


Abb. 3.25: REM-Aufnahme der Probe 208 nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF

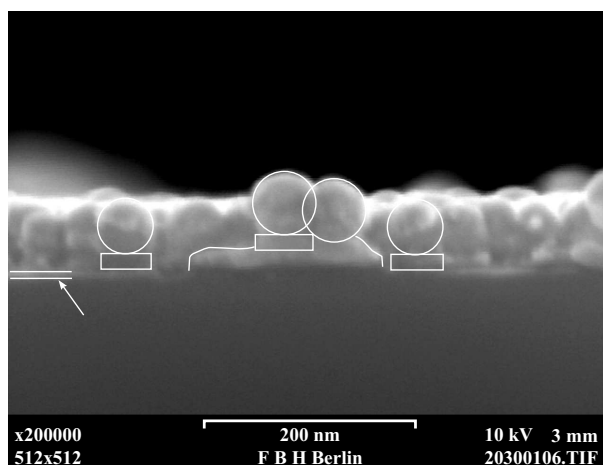


Abb. 3.26: REM-Aufnahme der Probe 204 nach dem Ar-Ätzprozeß und der Reinigung mit THF. Blick auf eine frische Bruchkante. Aufnahmewinkel $\angle 5^\circ$ zur Substratoberfläche. Einige PS-Kugeln und Goldinseln sind mit weißen Kreisen bzw. Rechtecken gekennzeichnet. Die parallelen, weißen Linien und der Pfeil am linken Bildrand weisen auf noch eine geschlossene, aber im Plasma stark ausgedünnte Goldschicht hin.

Um zu prüfen, ob die Nanopartikel nach der Ätzprozedur und der Reinigung mit THF sich weiterhin auf der Goldoberfläche und damit auf den entstandenen Goldinseln befinden, werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben angefertigt. Die Abbildungen 3.22 bis 3.25 auf den Seiten 155 bis 156 zeigen die Aufnahmen verschiedener Proben mit unterschiedlichen Ar-Plasma-Behandlungsdauern, so daß sie sich in unterschiedlichen Ätzstadien befinden. Die Proben zeigen zum einen deutlich die an vielen Stellen in kleinen Domänen existierenden hexagonalen Kristallstrukturen. Diese setzen sich aus zumeist 50 – 60 nm-Durchmesser-Teilchen zusammen. Eine erhebliche Anzahl dieser Teilchen mit anderen Durchmessern, wie in Kapitel 3.4.1.1 beschrieben, ist hier nicht zu erkennen. Die Areale mit Domänen in hdp-Struktur erstrecken sich über weite Bereiche der Probe (siehe z.B. Abbildung 3.22 auf Seite 155). Während die Teilchen, die nur relativ kurz dem Ar-Plasma ausgesetzt waren, weiterhin in ihrer äußeren Form nahezu unverändert geblieben sind, zeigen Partikel, die über eine längere Zeit von z.B. 300 s dem anhaltenden Beschluß mit Ar-Kationen ausgesetzt waren, letztlich unverkennbar Formveränderungen (siehe Abbildung 3.25).

Die Abfolge von Schichten und die Frage, ob noch nach den bisherigen Behandlungen intakte Nanopartikel auf den Schichten zu finden sind, werden anhand von Kantenbildern im REM untersucht. Dazu wird eine frische Bruchkante der Probe 204 betrachtet (Abbildung 3.26). Deutlich sind die einzelnen PS-Nanopartikel in unzersetztem Zustand zu sehen. Ihre Durchmesser betragen ca. 50 – 60 nm. Damit bestätigt sich das Ergebnis aus der Ellipsometrie. Das zeigt zudem deutlich, daß die Polystyrolpartikel die für die

Maskierung der Goldfläche im Ar-Plasma nötige Stabilität aufweisen. Diese Partikeleigenschaft ist für die Experimente von großer Wichtigkeit, weil sich das Polystyrol nicht unter Beschuß mit schweren Ar-Kationen auflösen darf. Erwartet wurde eine weitgehende Stabilität, weil PS – anders als Gold – elastisch ist. Der Ätzprozeß durch Ar-Kationen beruht im wesentlichen auf einem Herausschlagen von Teilchen aufgrund der kinetischen Energie der herankommenden Ar-Kationen. Treffen diese Teilchen auf elastische Materialien wie z.B. PS, wird diese Energie abgefedert. Die Teilchen werden evtl. reflektiert oder implantiert. Sie zerreißen die PS-Kugeln jedoch nicht. Durch den mit dem Beschuß verbundenen Eintrag an Energie in das PS, kann es durchaus zu Reaktionen innerhalb des PS kommen. Dabei können noch intakte Doppelbindungen aufgebrochen und neu verknüpft werden. Aber auch eine Neuvernetzung innerhalb des Polystyrol über radikalische Reaktionen unter Verlust von Wasserstoff bzw. evtl. auch der Aromatizität einzelner Phenylringe ist möglich. Des weiteren muß berücksichtigt werden, daß PS nur bis 200 °C thermisch stabil ist. Insgesamt haben sich die chemischen Eigenschaften der Nanopartikel durch das Ar-Plasma soweit verändert, daß es für die das Polystyrol normalerweise leicht lösenden Lösungsmittel THF und CHCl_3 nicht mehr möglich ist, die Nanopartikel von der Oberfläche zu entfernen.

Weiter fällt auf, daß die Partikel in Abbildung 3.26 auf Sockeln ruhen, deren Seiten nahezu senkrecht abfallen. Die Durchmesser dieser Sockel sind mit denen der darüberliegenden Nanopartikel vergleichbar. Die Höhe beträgt ca. 15 nm. Entlang der gesamten Bruchkante ist eine hellere Schicht zu erkennen, deren Höhe ca. 5 nm beträgt. Beides zusammen ergibt die ursprünglich 20 nm dicke Goldschicht, die bei dieser Probe bereits zu ca. 3/4 durchstrukturiert ist.

Um die Polystyrolüberreste von den Goldinseln zu entfernen, werden die Proben einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Dieses arbeitet bei höherem Restgasdruck, geringerer HF-Leistung und einer kleineren Bias-Spannung als das Ar-Plasma. (Die genauen Angaben sind dem Kapitel 3.3.4.3 zu entnehmen.) Dadurch werden die Teilchen auf der Oberfläche von allen Seiten gleichmäßig mit geringer Energie angegriffen, so daß die Goldinseln nicht beschädigt werden. Die experimentellen Parameter sowie Informationen zu den verwendeten Proben sind der Tabelle 3.2 auf der nachfolgenden Seite zu entnehmen.

In Abbildung 3.27 auf der nächsten Seite sind die gemessenen Δ -Spektren der Proben 213–216 direkt nach der Strukturierung im Ar-Plasma, nach der anschließenden Reinigung mit THF und nach der Reinigung im O_2 -Plasma gemeinsam dargestellt. Die Proben wurden unterschiedlich lange im Sauerstoffplasma gereinigt. Der Vergleich der Spektren zeigt eine Veränderung zwischen den Spektren nach der Strukturierung und Reinigung mit THF einerseits und den Spektren nach der Reinigung im Sauerstoffplasma andererseits. Letztere neigen sich stärker der Wellenzahlachse zu, d.h. die Stei-

Tab. 3.2: Probeninformationen und Behandlungsdauern im O₂-Plasma für die Proben 213–216. Die verwendete Suspensionskonzentration lag bei 0,5 %. Das Schichtsystem bestand aus 20 nm Au auf 1 nm Ti auf 20 nm SiO₂ mit Si als Trägermaterial.

Probe	Anzahl der Monolagen PS-Kugeln nach der Ellipsometrie	Dauer der Behandlung im O ₂ -Plasma (s)
213	0,24	120
214	0,18	240
215	0,20	360
216	0,16	180

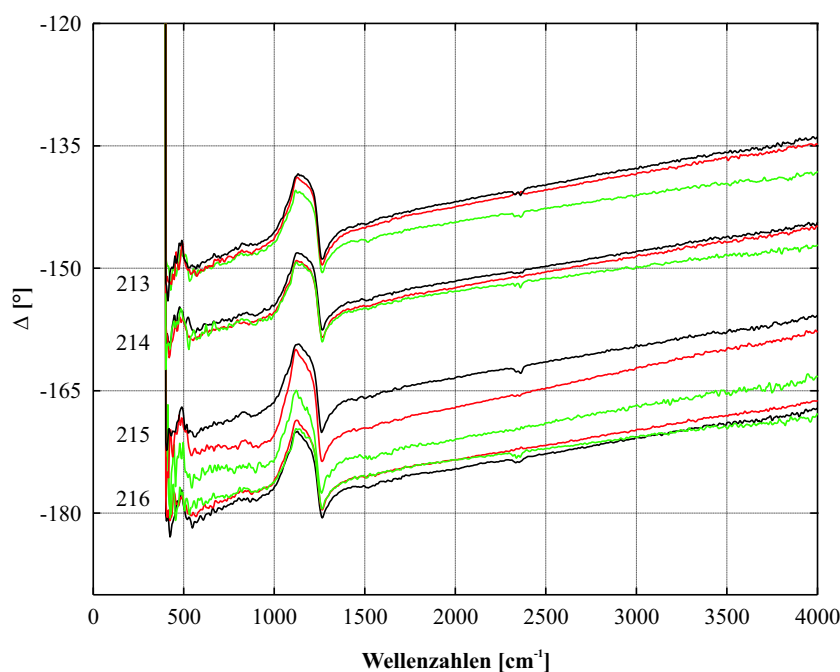


Abb. 3.27: Gemessene Δ -Spektren der Proben 213–216. Nach dem Ar-Plasma (schwarz), nach der Reinigung mit THF (rot), nach der Behandlung im O₂-Plasma (grün). Die Spektren jeder Probe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils zu den Spektrum der vorhergehenden Proben um +10° verschoben.

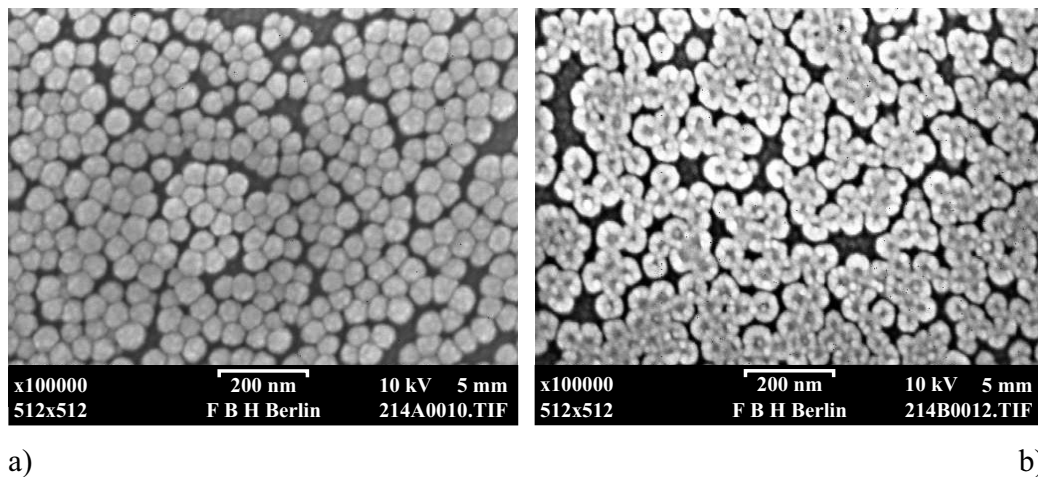


Abb. 3.28: REM-Aufnahmen der Probe 214 vor (a) und nach (b) der Sauerstoffplasmabehandlung

gung der Spektren wird geringer (siehe auch Kapitel 3.3.6 ab Seite 135). Der umgekehrte Prozeß, der beim Aufbau der Nanopartikelschichten beschrieben worden ist, ist eingetreten, die Überreste der Schicht aus PS-Kugeln sind im O_2 -Plasma entfernt worden.

Aus den REM-Bildern der Proben nach der Sauerstoffbehandlung läßt sich im Vergleich zu den Bildern, die vorher entstanden sind, eine starke Veränderung erkennen. In Abbildung 3.28 ist die Probe 214 dargestellt. Vor der Plasmabehandlung sind die PS-Kugeln intakt und geordnet. Die Bilder zeigen keine besonderen Auffälligkeiten. Nach der Entfernung der Polystyrolpartikelreste sind die Goldoberflächen direkt dem Elektronenstrahl ausgesetzt, der sie abtrastert. Dadurch werden die Goldinseln elektrisch aufgeladen, da sie voneinander isoliert vorliegen und die Ladungen nicht abfließen können. Im Bild wird diese elektrostatische Aufladung als überstrahlender heller Kranz um die eigentliche Struktur sichtbar. Dadurch erscheinen die Inseln zwar im Bild etwas größer, aber die Aura verdeutlicht, daß es sich um isolierte Metallinseln handelt. Die Polystyrolkugeln selbst sind nicht in der Lage, eine Aura zu erzeugen. Daher verdeutlicht der Unterschied zwischen den Bildern vor der O_2 -Plasma-Behandlung und danach die Entfernung der PS-Kugeln im Sauerstoffplasma.

Es zeigte sich, daß die Entfernung der PS-Kugeln von der Oberfläche mit organischen Lösungsmitteln nicht mehr möglich war. Die Δ -Spektren und v.a. die REM-Aufnahmen frischer Bruchkanten zeigen, daß die PS-Kugeln zum einen plasmastabil sind, zum anderen aber durch das Plasma dennoch so verändert worden sind, daß sich das Löslichkeitsverhalten von Polystyrol deutlich geändert hat. Für die Entfernung der Nanopartikelreste muß ein Sauerstoffplasma verwendet werden, um das Polystyrol zu oxidieren. Nach erfolgter Entfernung zeigen die Inseln aufgrund der elektrischen Aufladung im REM eine Aura. Die Inseln sind vollständig elektrisch voneinander isoliert.

Tab. 3.3: Präparationsparameter und berechnete Belegungsdichten für die Tauchexperimente der Proben 232 bis 246 und 248. Die verwendete Suspensionskonzentration betrug 1 %. Die Substrate der Proben 232–239 bestanden aus 20 nm Au auf 3 nm Ti auf 25 nm SiO₂ mit Si als Trägermaterial. Die Substrate der Proben 240–246 und 248 bestanden aus 20 nm Au auf 1 nm Cr auf 30 nm CaF₂ mit Si als Trägermaterial. Substratreinigung: Erst Reinigung mit THF, dann im Plasmacleaner ($\Delta t_{\text{Verweilzeit}} = 30 \text{ min}$, $p_{\text{Restgas}} = 200 \text{ Pa}$). Hinweise zu den hier nicht aufgeführten Proben 247, 249 und 250 finden sich im Text.

Probe	Tauchgeschwindigkeit (mm min^{-1} [$\mu\text{m s}^{-1}$])		Anzahl der Monolagen PS-Kugeln (nach ellipsometr. Messungen)
232	0,5	[8,3]	1,40
233	0,7	[11,6]	1,02
234	0,9	[15,0]	0,83
235	1,1	[18,3]	0,59
236	1,3	[21,6]	0,56
237	1,5	[25,0]	0,48
238	1,7	[28,3]	0,45
239	1,9	[31,6]	0,45
240	0,6	[10,0]	1,80
241	0,7	[11,7]	1,50
242	0,8	[13,3]	1,10
243	0,9	[15,0]	1,005
244	1,0	[16,7]	0,91
245	1,1	[18,3]	0,77
246	1,2	[20,0]	0,59
248	1,3	[21,7]	0,44

3.4.2 Tauchexperimente

Für die Tauchexperimente wurde nach Vorexperimenten eine Konzentration von 1 % Polystyrol in Wasser gewählt. Als Tauchgefäß diente eine Glasküvette, die zuvor ca. 30 min in heißer Piranha-Lösung gereinigt und anschließend mit viel Wasser nachgespült worden war. Entsprechend wurden die bedampften Siliciumsubstrate in 2,5 cm lange und 1,1 cm breite Streifen geschnitten, da die Küvette eine Öffnung von $0,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ besaß. Diese Küvette wurde mit der Suspension befüllt und dabei überladen, bis sich aufgrund der Oberflächenspannungen über der Öffnung der Küvette ein Flüssigkeitsberg ausbildete. Dadurch wurde die Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskus mit einem Kontaktwinkel nahe 0° begünstigt.

Um festzustellen, welchen Einfluß die Tauchgeschwindigkeit auf die Erzeugung der Nanopartikelschichten hat, wurden Proben mit verschiedenen

Tauchgeschwindigkeiten präpariert. Der Tabelle 3.3 auf der vorangehenden Seite sind Informationen zu den Präparationsparametern sowie den berechneten Belegungsdichten zu entnehmen. Die nicht aufgeführten Proben 247 und 249 wurden wie Probe 244 behandelt, jedoch entfiel die Reinigung im Plasmacleaner, so daß diese Substrate nur mit organischen Lösungsmitteln gereinigt wurden. Probe 250 wurde ebenso wie Probe 244 behandelt, jedoch betrug die Verweilzeit im Plasmacleaner 10 min.

Für die Tauchexperimente ist die Benetzbarkeit und der sich einstellende dynamische Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Substratoberfläche von ganz entscheidender Bedeutung für den Mechanismus der Nanopartikelabscheidung und damit für das Kristallwachstum. Aus Abbildung 3.7 auf Seite 127 in Kapitel 3.3.2.2 ist zu sehen, daß die Hydrophilierung im Plasmacleaner für dynamische Kontaktwinkel (Rückzugswinkel) zwischen 2° und 8° sorgt. Andererseits zeigen die Proben 247 und 249, die nicht im Plasmacleaner vorbehandelt worden sind, Rückzugswinkel von $\gtrsim 12^\circ$. Die Unterschiede in der Betrachtung der Fortschreitewinkel sind noch erheblich deutlicher. Während sich der Meniskus im Falle plasmaaktivierter Substrate bereits bei der ersten Berührung des Substrates mit der Oberfläche der Suspension vollständig ausbildet (bzw. schon vor der Berührung von Substrat und Flüssigkeit die Suspension das Substrat über einen Zwischenraum von wenigen Millimetern regelrecht „anspringt“) und auch während des nachfolgenden Eintauchvorganges des Substrates erhalten bleibt, ergeben sich bei nichtaktivierten Substraten Kontaktwinkel von bis zu 90° während des Eintauchvorgangs. Beim Herausziehen des Substrates aus der Suspension wird mit der bereits benetzten Fläche auch der Meniskus mitgezogen. In dieser Phase nimmt der Kontaktwinkel kontinuierlich ab, so daß sich letztlich Kontaktwinkel von ca. 12° bis 15° ergeben.

In Abbildung 3.29 auf der nachfolgenden Seite sind die Belegungsdichten der Proben aus den beiden in Tabelle 3.3 aufgeführten Versuchsreihen gegen die Tauchgeschwindigkeiten aufgetragen. Es fällt auf, daß die Belegungsdichte mit zunehmender Tauchgeschwindigkeit abnimmt. Ab ca. $20 - 25 \mu\text{m s}^{-1} \hat{=} 1,2 - 1,5 \text{ mm min}^{-1}$ wird ein Plateau mit Werten zwischen 0,45 ML und 0,5 ML erreicht.*

In dem Bereich der fallenden Belegungsdichten bei steigender Tauchgeschwindigkeit liegt der gewünschte Wert von 1 ML. Daher wurde eine neue Probenserie präpariert, die den Bereich der Tauchgeschwindigkeiten von 10

*Nach Diskussion mit verschiedenen Wissenschaftlern (z.B. C. Bechinger von der Universität Konstanz [18] oder J. Stumpe vom Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik (IDM) in Teltow) scheint bei kleinen Nanopartikeln mit $\varnothing \leq 100 \text{ nm}$ eine dichtere Packung als ca. 50 % der möglichen hdp-Struktur mit den in der Literatur beschriebenen Methoden kaum erreichbar.

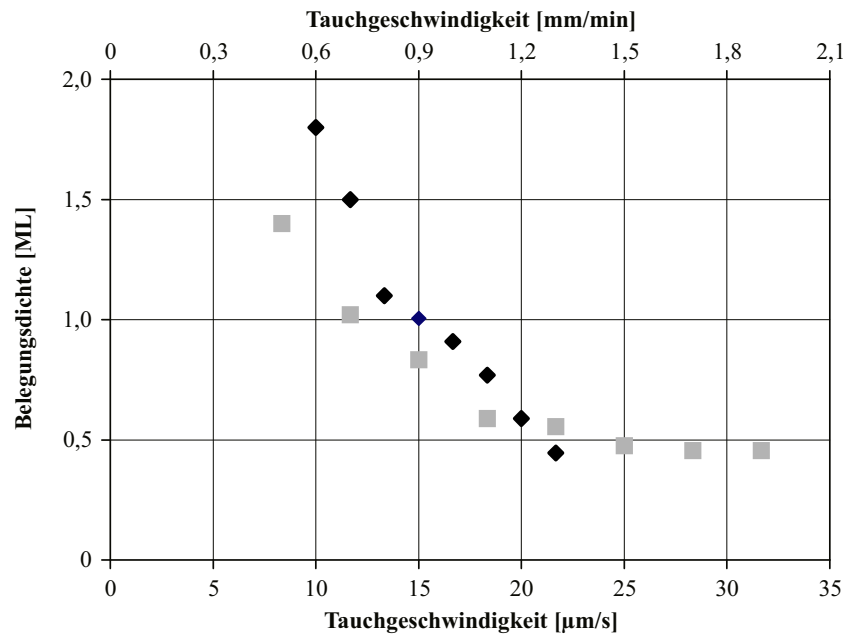


Abb. 3.29: Berechnete Belegungsdichten gegen die Tauchgeschwindigkeiten der Proben 232–246 und 248

bis $21,3 \mu\text{s}^{-1}$ abdeckte. Die Belegungsdichten sind ebenfalls der Tabelle 3.3 zu entnehmen und in Abbildung 3.29 eingetragen. Die Werte liegen etwas oberhalb der ersten Probenreihe zu dieser parallel. Die Proben wurden im Ar-Plasma geätzt mit den für die Schleudereperimente ermittelten Parametern. Nach der anschließenden ellipsometrischen Messung stellte sich übereinstimmend mit den REM-Bildern heraus, daß die Nanopartikel sich auf der Oberfläche nicht in Form einer Monolage angeordnet hatten, sondern vielmehr durch mehrere, übereinanderliegende Schichten die größte Fläche der Goldschicht vor einem Angriff durch das Ar-Plasma geschützt hatten. In Abbildung 3.30 a sind diese Multilagen insbesondere in den Gräben in der oberen rechten Bildecke zu sehen. Die Abbildung 3.30 b zeigt einen wesentlich größeren Ausschnitt der Oberfläche. An der einheitlichen Färbung fällt auf, daß die Probe weitgehend gleichmäßig mit Nanopartikeln belegt ist.

Die Probe 248 ist in den REM-Aufnahmen 3.31 a und b zu sehen. Auffällig im Vergleich zu Abbildung 3.30 a ist der weitaus größere Anteil an auf die Goldschicht hindeutenden dunklen Stellen zwischen den hellen Nanopartikeln (Abbildung 3.31 a). In der Übersichtsdarstellung in Abbildung 3.31 b sind größere Flächen mit unterschiedlicher, aber in sich weitgehend gleichmäßiger Färbung zu sehen. Die hellen Stellen zeigen Multilagen, an den grauen Stellen ist eine Monolage vorhanden. Die dunklen Partien am rechten Bildrand stammen von stark ausgedünnten Monolagen, die ähnlich denen in Abbildung 3.14 b auf Seite 146 von unbedeckten Stellen durchsetzt sind und deshalb dunkler erscheinen als die grauen Gebiete am linken Bildrand.

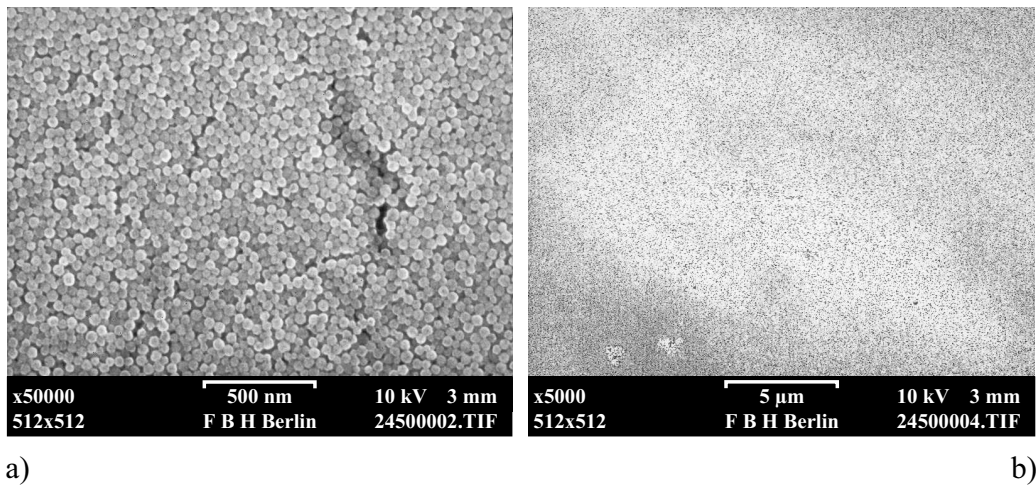


Abb. 3.30: REM-Aufnahme der Probe 245 nach Ar-Ätzprozeß

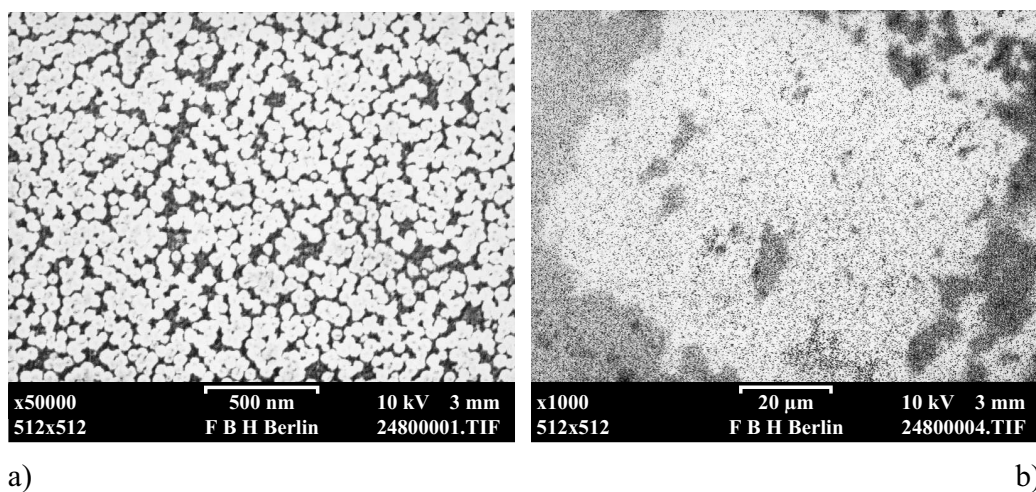


Abb. 3.31: REM-Aufnahme der Probe 248 nach Ar-Ätzprozeß und Reinigung im O₂-Plasma

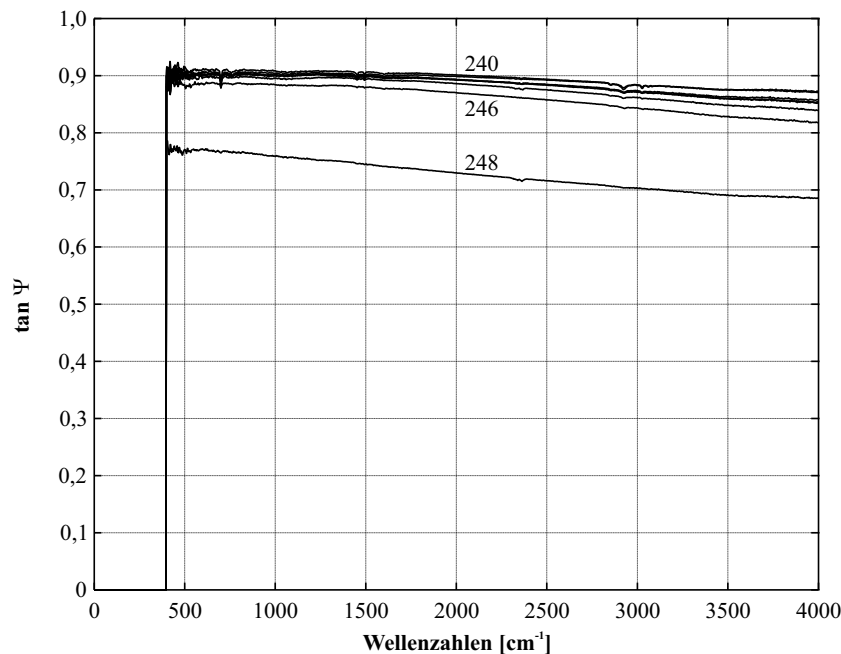


Abb. 3.32: $\tan \Psi$ -Spektren der Proben 240–246 und 248 nach der Reinigung im O_2 -Plasma

Die $\tan \Psi$ -Spektren der im Ar-Plasma geätzten Proben sind in Abbildung 3.32 dargestellt. Sie zeigen, daß die Proben 240–246 noch über weitgehend geschlossene Metallschichten verfügen, die im Ar-Plasma kaum angeätzt worden sind. Zwar ist eine leichte Verschiebung der Spektren zu kleineren Werten zu erkennen, und die Probe 246 setzt sich auch sichtbar von den übrigen sechs Proben ab. Aber eine deutliche Veränderung ist erst im Übergang von Probe 246 zu 248 zu erkennen. Das $\tan \Psi$ -Spektrum von Probe 248 ist um ca. $\Delta(\tan \Psi) = -0,12$ gesunken. Der gleiche Vorgang wurde schon im Zusammenhang mit den Schleudereperimenten an Abbildung 3.20 auf Seite 152 erläutert, jedoch waren die veränderlichen Parameter andere. Der Effekt bleibt der gleiche. Durch die Strukturierung der Goldschicht – das Hineinätzen von Löchern oder isolierten Flächen – verändert sich ihr Reflexionsverhalten und damit das $\tan \Psi$ -Spektrum.

Insgesamt zeigt sich auch hier wieder – ebenso wie bei den Schleudereperimenten –, daß die Herstellung von dichteren Nanopartikelschichten als 0,5 ML mit den Partikeln mit kleinem Durchmesser problematisch zu sein scheint. Die Gründe dafür sind andere als bei dem Schleuderverfahren, da auch die Art der Kristallerzeugung verschieden ist. Die Erzeugung der Schichten über das Tauchverfahren ist ein Prozeß, der von einer Vielzahl von Einzeleffekten abhängt, die in einem sensiblen Gleichgewicht aufeinander abgestimmt sein müssen. Während des Ziehvorgangs wird die Gleichgewichtslage kontinuierlich verschoben, während das System permanent versucht, den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen. Wichtig sind insbesondere zwei

Punkte: Zum einen ist es notwendig, daß sich die Flüssigkeitsschichtdicke auf der Substratoberfläche als Folge von Verdunstung, Ziehgeschwindigkeit und Hydrophilie der Oberfläche konstant verhält und an einem „bestimmten Punkt“ in Abhängigkeit z.B. von der Küvettenoberkante eine Schichtdicke von $d < 57 \text{ nm}$ erreicht. Hier scheiden sich die Nanopartikel endgültig auf dem Substrat ab. Zum anderen ist es notwendig, daß die Nanopartikel in einem permanenten Strom gleichmäßig in ausreichender Anzahl zu der Stelle transportiert werden, an der die Schichtdicke des Wasserfilms auf dem Substrat kleiner wird als der Durchmesser der Nanopartikel. Hier müssen kontinuierlich exakt so viele Partikel zur Abscheidung zur Verfügung stehen, wie für die Erzeugung einer Monolage benötigt wird. Sind weniger vorhanden, wird die Schicht ausgedünnt. Sind mehr vorhanden, scheiden sie sich schon vorher ab, wenn die Wasserfilmdicke geringer wird als ca. eine Nanopartikeldoppel- oder -mehrfachschicht, so daß sich letztlich Multischichten, also dreidimensionale Kristalle bilden. Die endgültige Positionierung der Nanopartikel in einer hdp-Struktur wird durch die Kapillarkräfte zwischen den Teilchen erzwungen. Vermutlich werden insbesondere bei der Erzeugung der Wasserfilmschicht und der davon abhängigen Abscheidung der Partikel Probleme bestehen. Wenn die Einzelschritthöhe der Substrate durch die Motoren den verwendeten Partikeldimensionen nicht angepaßt sondern zu groß ist, können die Schichten sich durch den zeitlich inkonstanten Wasserfilm (in Abhängigkeit z.B. von der Küvettenoberkante) nur unregelmäßig ausbilden. Es entstehen mal Multilagen und mal gar keine. Wenn die Ziehgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen auf die Erzeugung einer Monolage unter Vermeidung von Multilagen angepaßt wird, wird diese Schicht nicht geschlossen sein können. (Informationen über die tatsächliche minimale Schritthöhe der Motoren liegen nicht definitiv vor. Jedoch ist aus den Schriften des Herstellers bekannt, daß die verwendete Dippinganlage eine minimale Geschwindigkeit von $0,1 \text{ mm min}^{-1} = 1,6 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ erlaubt. [89])

3.5 Zusammenfassung der Diskussion über die Nanopartikelexperimente

Die beiden in Kapitel 3.1 erklärten Hauptschwerpunkte für die hier beschriebenen Experimente – zum einen eine großflächige Monolage Polystyrolnanopartikel in hdp-Struktur abzuscheiden und zum anderen diese als Maske für die Strukturierung der darunterliegenden Goldschicht zu verwenden – sind intensiv bearbeitet worden. So war es möglich, Nanopartikel mit Durchmessern im unteren Nanometerbereich in Monolagen auf einer glatten Oberfläche abzuscheiden. Für größere Partikel liegen genügend Erfahrungen in der Literatur vor, jedoch sind für Partikel mit einem kleinen Durchmesser – wie in diesem Fall von nur 57 nm – keine möglichen Verfahren und damit auch keine einstellbaren Parameter der Literatur zu entnehmen (siehe Kapitel 3.2). Es wurden zwei Verfahren getestet, die beide eine Abscheidung der Nanopartikel in Monolagen zuließen. Jedoch war es nicht möglich, eine großflächige Bedeckung zu erzielen. Die erzeugte Kristallstruktur entsprach in kleinen Teilbereichen der hexagonal dichten Packung. Größere zusammenhängende Flächen mit dieser Struktur ließen sich nicht herstellen. Mit größeren Teilchen im Mikrometermaßstab ist eine geschlossene Monolage in hdp-Struktur problemlos präparierbar.

Um Nanopartikelschichten in einer Monolage über das Tauchverfahren herstellen zu können, muß die Vielzahl von Einzeleffekten, die Einfluß auf das sensible Gleichgewicht des Prozesses haben, genau aufeinander abgestimmt sein. Dabei muß nach den Überlegungen aus Kapitel 3.4.2 insbesondere die Geschwindigkeit der Verschiebung der Gleichgewichtslage an die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit angepaßt werden, die wiederum maßgeblich u.a. von der Größe der Partikel und deren Beweglichkeit in der Suspension bestimmt wird. Während das Kristallwachstum bei den Tauchexperimenten ein selbstorganisierender Prozeß ist, ist es bei den Schleuderexperimenten ein abrupt erzwungener Vorgang, bei dem den Schichten nur sehr wenig Zeit für die Einstellung einer bestimmten Ordnung bleibt.

Die Strukturierungsexperimente im Ar-Plasma wurden erfolgreich durchgeführt. Es konnten die Umrisse der auf der Goldschicht liegenden Nanopartikel mit Hilfe des Ar-Plasmas in die Schicht abgebildet werden. Dazu wurde im Reaktionsraum oberhalb der Proben ein aggressives Plasma erzeugt, dessen Teilchen durch ein zusätzliches Potential, das an einer Elektrode unterhalb der Proben angelegt wurde, auf die Probenoberfläche beschleunigt wurden. Die Strukturierung erfolgte senkrecht zur Substratoberfläche, so daß die auf die Oberfläche projizierte äußere Gestalt der PS-Kugeln in die Goldschicht hineingätzt wurde und in der Folge voneinander isolierte Goldinseln entstanden. Eine weitere wichtige Frage, die damit in direktem

Zusammenhang steht, wurde automatisch mitbeantwortet. Die verwendeten Nanopartikel werden vom Ar-Plasma nicht zerstört. Zwar erleiden sie interne, chemische Veränderungen, so daß sie nicht mehr mit organischen Lösungsmitteln abgelöst werden können, aber die Säuberung kann problemlos im O₂-Plasma geschehen.

Eine weitere Fragestellung beschäftigte sich mit der mechanischen Stabilität und Robustheit der Filme. Die Goldschichten für die Nanopartikelexperimente wurden mit einer 1 – 3 nm dicken Cr- bzw. Ti-Schicht grundiert. Dadurch wurden so feste Filme erzeugt, daß sie unter „normaler“, nicht besonders vorsichtiger Behandlung (z.B. kräftiges, schnelles Abspülen mit größeren Mengen organischer Lösungsmittel bzw. Wasser) keine Schäden erlitten. Im Gegensatz dazu waren die Inselfilme, die über die thermische Verdampfung von Gold entstanden, hochempfindlich. Bei diesen ist eine Grundierung mit Metallen nicht möglich, da eine solche Zwischenschicht das Inselbildungsverhalten durch die Veränderung der gesamten Substratoberflächeneigenschaften entscheidend beeinträchtigen würde.

Da es sich bei den erzeugten Schichten nicht um dichte Schichten im Sinne einer großflächigen dichten Bedeckung der Oberfläche mit Inseln handelt, sind die Eigenschaften dieser Schichten mit denen der in Kapitel 2 behandelten Inselfilme nicht zu vergleichen. Aus diesem Grund waren Berechnungen zur Ermittlung z.B. der optischen Konstanten der Schichten nicht sinnvoll.

Aus diesen Ausführungen folgt, daß insbesondere in bezug auf die Verbesserung der Depositionsmethode zur Erzeugung der gewünschten Nanopartikelschichten großer Forschungsbedarf besteht. Es sollte zum einen versucht werden, die verwendeten Präparationsmethoden – v.a. die Tauchexperimente – technisch zu verbessern. Dazu ist die Verwendung von Motoren erforderlich, die die Substrate mit der notwendigen Präzision und Geschwindigkeit aus der Suspension herausziehen können. Zum anderen sollten auch neue Methoden versucht werden. Im Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik (IDM) in Teltow werden in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung (IAP) vor einem anderen Hintergrund seit kurzem vielversprechende Experimente mit ähnlichen Systemen unternommen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben worden sind. [49, 50, 51] Dabei wird auf einer Flüssigkeitsoberfläche eine Monolage aus Nanopartikeln erzeugt, die auf verschiedene Weise auf ein in der Flüssigkeit befindliches Substrat, z.B. durch Absenken des Flüssigkeitsspiegels oder Herausheben des Substrates, übertragen werden kann. Diese Methode erfordert nur einen minimalen apparativen Aufwand (im einfachsten Fall: Petrischale, Pinzette, Pipette). Getestet wurden Partikel mit $d \geq 700$ nm zur Erzeugung von Monolagen und $d \geq 100$ nm zur Erzeugung von Multilagen. Erzeugt wurden Flächen von ca. 2 cm² in hdp-Struktur. Auch könnte überlegt werden, diese Methode mit der

Möglichkeit der Filmerzeugung in einem LB-Trog zu kombinieren. Dadurch würde der apparative Aufwand jedoch deutlich steigen.

Für alle weiteren Experimente ist es von Wichtigkeit, daß zunächst eine definierte PS-Kugelschicht auf einer Goldschicht vorhanden ist, so daß anschließend durch die Strukturierungsprozesse Goldinselfilme erzeugt werden können. Wenn verschiedene Inselfilme mit unterschiedlichen Inselfdimensionen präpariert werden können, kann der Einfluß der Abmessungen, der Ordnungsgrad, die Dichte und die Anzahl der Inseln auf die zu ermittelnden optischen Konstanten der Filme geprüft und diese mit den Ergebnisse aus Kapitel 2 verglichen werden. Auf diese Weise ist unter Zuhilfenahme von Verstärkungsexperimenten mit selbstorganisierenden Monolagen oder LB-Filmen ein Verständnis und eine Optimierung der Filme und Filmeigenschaften möglich.

Kapitel 4

Die Essenz der Ergebnisse und Ausblick

In Kapitel 2.5 sind die Einzelergebnisse der Untersuchungen an den durch Aufdampfen entstandenen Metallschichten zusammengefaßt, so daß hier die Darstellung der Kernaussagen erfolgen soll.

Dünne aufgedampfte Metallfilme (≤ 6 nm-Schichtdicke, Inselfilme) zeigen dielektrisches Verhalten. Diese in direktem Widerspruch zu der Literatur stehenden Eigenschaften werden durch die Erkenntnisse aus mehreren, voneinander unabhängigen optischen, topographischen und elektrischen Methoden bestätigt.

- Die dünnen Filme (≤ 6 nm) bestehen aus voneinander isolierten Inseln. Dieser Inselcharakter der Filme geht mit zunehmender Massenbelegung verloren (Abbildung 2.6 auf Seite 25). Durch die Inselstruktur wird eine laterale ohmsche Leitfähigkeit unterbunden. Der zwischen den Inseln bestehende hohe kapazitive Widerstand läßt im hochfrequenten Wechselfeld eine geringe Leitfähigkeit zu (ab Seite 76).
- Entsprechend dem hohen elektrischen Widerstand der Inselfilme ist deren optische Absorption klein ($k = 0 \dots 5$) und spektral nahezu konstant, da die Elektronen in den Goldinseln durch die IR-Strahlung nicht zu resonanten Schwingungen angeregt werden können. Das sind für dielektrische Materialien charakteristische, aber für Metalle untypische Merkmale, die mit Hilfe der IR-Ellipsometrie nachgewiesen wurden. (Abbildungen 2.16 bis 2.23 und 2.34 auf den Seiten 40 bis 48 und 70)
- Die Inselfilme verursachen durch die Kombination ihrer hochbrechenden, dielektrischen Eigenschaften mit der Reststrahlenbande des Glases besondere spektrale Strukturen, die den Inselfilm als einen „freistehenden Film“ erscheinen lassen (Seite 88).

Eine zunehmende Massenbelegung verursacht eine Verschiebung der Schichteigenschaften bis hin zu elektrisch leitfähigen, metallischen Schichten.

- Die 8 bis ca. 16 nm-Filme bilden einen Übergangsbereich, da sie weder den dielektrischen noch den metallischen Schichten vollständig zugeordnet werden können. Die Zuordnung ist vielmehr abhängig vom jeweiligen, betrachteten Parameter. $\tan \Psi$ und n weisen eher dielektrische, Δ und k eher metallische Eigenschaften aus (Seite 66). $\tan \Psi$ und Δ stellen die ellipsometrischen Parameter, n und k die optischen Konstanten dar.
- In den Leitfähigkeitsbetrachtungen sind die drei Bereiche dielektrische Filme, Übergangsfilme und Metallschichten jeweils durch einen stufenförmigen Anstieg der Leitfähigkeit voneinander getrennt (Abbildung 2.38 auf Seite 75). An diesen Schwellen kommt es durch die einsetzende bzw. abgeschlossene Perkolation zu einer Änderung der Schichtstruktur und damit u.a. der elektrischen Leitfähigkeit.

Die $\tan \Psi$ - und Δ - sowie die n - und k -Werte der untersuchten Proben bzw. Schichten sind mit einer geringen Streubreite eng miteinander korreliert, obwohl die Schichten aufgrund vieler Zufälligkeiten nicht reproduzierbar herstellbar sind (Abbildungen 2.41 und 2.42 auf Seite 81, Seite 83).

- Die Schichtbildungsprozesse auf Glas und CaF_2 sind nahezu unabhängig vom Substratmaterial. Die $\tan \Psi$ - Δ - bzw. n - k -Korrelationen für Glas- und CaF_2 -Substrate liegen in den gleichen Wertebereichen (Abbildungen 2.46 und 2.47 auf den Seiten 90 bis 91).
- Die Oberflächenenergien der verwendeten Materialien sind schwierig zu kontrollieren und definiert zu modifizieren. Sie besitzen einen erheblichen Einfluß auf die Schichtbildung während der Bedampfung (Seite 84). Auch Veränderungen der Oberflächenenergien durch spezielle Substratbehandlungen führten nicht zu Werten außerhalb der beobachteten Korrelationen (Seite 84).

Die aus den Beschichtungen mit Langmuir-Blodgett-Filmen ermittelten Verstärkungen sind von den individuellen optischen Konstanten der Inselfilme abhängig.

- Eine große Verstärkung wird durch ein kleines k und ein hohes n des Inselfilms erzielt (Abbildung 2.56 auf Seite 100). Die Wirkungen von n und k dürfen nicht isoliert betrachtet werden, da ihr Einfluß gegenläufig ist.

- Für die Berechnung der Verstärkungsfaktoren müssen die Inselfilme mit dielektrischen Substraten (z.B. Glas) verglichen werden, da auf ihnen Übergangsdipolmomente in allen drei Raumrichtungen angeregt werden können. Auf Metallen sind im Gegensatz dazu fast ausschließlich Komponenten senkrecht zur Oberfläche aktiv. (Kapitel 2.4.5.2)

Die geringe Reproduzierbarkeit der aufgedampften Filme motivierte die Suche nach einer anderen Herstellungsmethode für Inselfilme. Die zu den im folgenden dargestellten Kernaussagen führenden Einzelergebnisse sind in Kapitel 3.5 zusammengefaßt.

Die mit den getesteten Verfahren auf den speziell erzeugten Schichtsystemen deponierten Nanopartikelschichten erreichten in der Monolage Dichten bis zu ca. der halben maximal möglichen Partikelbelegung (Seite 165).

Im Ar-Plasma wird das durch die auf die Goldschicht projizierte Nanopartikelschicht nicht maskierte Gold in einem trockenen Ätzprozeß entfernt. Dadurch werden isolierte Goldinseln erzeugt (ab Seite 151).

Die Modifizierung der chemischen Struktur des Polystyrols durch das Ar-Plasma verändert das Löslichkeitsverhalten gegenüber organischen Lösungsmitteln. Die Entfernung der Polystyrolreste erfordert eine Behandlung im O_2 -Plasma (ab Seite 158).

Die zwischen der SiO_2 - bzw. CaF_2 -Schicht und der Goldschicht befindliche dünne Cr- bzw. Ti-Schicht sorgt für die hohe mechanische Stabilität der Filme, die bei den aufgedampften Inselfilmen fehlt (Seite 149).

Die Fortschritte und Ergebnisse der Experimente wurden mit Hilfe der IR-Ellipsometrie und der Rasterelektronenmikroskopie kontrolliert und dokumentiert.

In bezug auf die Herstellung von Schichten und Kristallen aus Partikeln mit Durchmessern im unteren Nanometerbereich liegen bisher kaum Erfahrungen vor. Bei der gezielten großflächigen Herstellung von Inselfilmen mit Strukturen im Nanometerbereich hat die indirekte Erzeugung mittels Nanopartikelschichten gegenüber der direkten Methode der Elektronenstrahlolithographie erhebliche Vorteile (Seite 115). Ausgehend von den hier dokumentierten Beobachtungen und Ergebnissen eröffnet sich daher für weiterführende Experimente die Möglichkeit, mit einem geringfügig größeren technischen Aufwand eine deutliche Verbesserung und Weiterentwicklung der Nanopartikeldeposition zu erreichen. Das Ziel sollte dabei zunächst die reproduzierbare Deposition dichter Nanopartikelschichten und daraus folgend die gezielte Erzeugung einer vorgegebenen Inselfilmtopographie durch die Variation von Goldschichtdicke und Nanopartikeldurchmesser sein.

Die infrarotoptischen Eigenschaften von Inselfilmen sind in der Literatur bislang kaum beschrieben worden. Auch sind derartige in ihrer Kombination ungewöhnliche optische Konstanten für Dielektrika nur im Zusammenhang mit diesen Inselfilmen beobachtet und diskutiert worden. Mit Hilfe der spektroskopischen IR-Ellipsometrie kann das optische Verhalten der mit Hilfe der Nanopartikel definiert herstellbaren Inselfilme untersucht werden. Desweiteren läßt sich die Korrelation zwischen den topographischen Parametern (z.B. Inselfilmdurchmesser, -höhe, -form, -abstand zueinander, Belegungsdichte, Kristallstruktur ...) und den optischen Eigenschaften detailliert bestimmen und evtl. modellieren.

Exakt definierte und in den optischen und topographischen Eigenschaften reproduzierbare Inselfilme sind für die Erforschung des SEIRA-Effektes besonders geeignet, da die Variation der auf die Verstärkung einflußnehmenden Substratparameter gesteuert werden kann. Nahezu identische Filme lassen einen exakten Vergleich der Bandenverstärkungen verschiedener Testsubstanzen und Präparationsmethoden zur Bildung organischer Schichten zu. Dabei müßte besondere Aufmerksamkeit auf verschiedene Punkte gelegt werden:

- Betrachtung von Molekülschwingungen, die unterschiedlichen funktionellen Gruppen zugeordnet werden
- Ermittlung der Entfernungsabhängigkeit der Verstärkung von der Oberfläche
- Untersuchung des Einflusses verschiedener Bindungsarten zwischen Molekül und Metall auf die Verstärkung

Da die optischen Konstanten für jeden Inselfilm aufgrund der definiert erzeugten Struktur bekannt sind, ergibt sich die Möglichkeit, den Einfluß von n und k auf die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Verstärkungsexperimenten zu ermitteln.

Auf der Basis gesicherter Erkenntnisse über die topographischen, optischen und verstärkenden Eigenschaften der Filme ist zu erwarten, daß sich ein Gesamtmodell zur Beschreibung des SEIRA-Effektes entwickeln läßt. Dieses Modell läßt sich dann u.a. zur Vorhersage der Verstärkungseigenschaften von Filmen mit definierter Topographie und damit zur Optimierung der Inselstruktur mit dem Ziel einer größtmöglichen Verstärkung einsetzen.

Literaturverzeichnis

- [1] Spezifische freie Oberflächenenergien in erg/cm^2 einwertiger Metalle am Schmelzpunkt, quantenmechanisch berechnet.
In: *Landolt-Börnstein*
6. Aufl., Band I/4, S. 545. –
Herkunft der Werte: K. Huang; G. Wyllie: In: Proceedings of the Physical Society of London; 62 A (1949) 180
- [2] AHN, S.J. ; MIRZAKHOJAEV, D.A. ; SON, D.H. ; KIM, K.:
Self-Assembled and Langmuir-Blodgett Arachidic Acid Monolayers on Silver: A Comprehensive Reflection-Absorption Fourier Transform Spectroscopic Study.
In: *Bulletin of the Korean Chemical Society*
15 (1994), S. 369–374
- [3] AL-RAWASHDEH, N. ; FOSS, C.A.:
UV/Visible and Infrared Spectra of Polyethylene/Nanoscopic Gold Rod Composite Films: Effects of Gold Particle Size, Shape and Orientation.
In: *Nanostructured Material*
9 (1997), S. 383–386
- [4] AMERICAN PETROLEUM RESEARCH PROGRAM 4A:
(1. Spektrensammlung).
:
- [5] AROCA, R. ; BUJALSKI, R.:
Surface Enhanced Vibrational Spectra of Thymine.
In: *Vibrational Spectroscopy*
21 (1999), S. 11–21
- [6] AROCA, R. ; PRICE, B.:
A New Surface for Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: Tin Island Films.
In: *Journal of Physical Chemistry B*
101 (1997), S. 6537–6540
- [7] AROCA, R. ; RODRIGUEZ-LLORENTE, S.:

- Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy.
In: *Journal of Molecular Structure*
408 (1997), S. 17–22
- [8] ATAKA, K. ; YOTSUYANAGI, T. ; OSAWA, M.:
Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy.
In: *Journal of Physical Chemistry*
100 (1996), S. 10664–10672
- [9] ATKINS, P.W.:
Physikalische Chemie.
Berichtigter Nachdruck der ersten deutschsprachigen Auflage.
Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988. –
Übersetzt und ergänzt von A. Höpfner. –
ISBN 3–527–25913–9
- [10] BABCOCK, K.L. ; PRATER, C.B.:
Phase Imaging: Beyond Topography (AN11).
Santa Barbara, Kalifornien: Digital Instruments. –
http://www.di.com/AppNotes_PDFs/AN11%20PhaseImaging.pdf
- [11] BADILESCU, S. ; ASHRIT, P.V. ; TRUONG, V.-V. ; BADILESCU, I.I.:
Enhanced Infrared ATR Spectra of o-, m-, and p-Nitrobenzoic Acid with Ag Films.
In: *Applied Spectroscopy*
43 (1989), S. 549–552
- [12] Balzers Aktiengesellschaft:
Hochvakuum-Bedampfungsanlage BA 710 V (Fabrikationsnummer 59); Betriebsanleitung Nr. A 11 - 7006 d.
August 1965
- [13] Balzers Aktiengesellschaft:
Elektronenstrahl-Verdampfungsquelle EVU 104 (Fabrikationsnummer ab 071); Betriebsanleitung BB 800 006 BD.
Juni 1972
- [14] Balzers Aktiengesellschaft:
Ratemeßgerät QRG 201 B; Betriebsanleitung BG 800 013 BD.
Juli 1973
- [15] Balzers Aktiengesellschaft:
Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät QSG 201 D; Betriebsanleitung A 11 - 4000 d.
Juli 1976
- [16] BARTHLOTT, W. ; NEINHUIS, C.:

- Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces.
In: *Planta*
202 (1997), S. 1–8
- [17] BEATTIE, J.R. ; CONN, G.K.T.:
Optical Constants of Metals in the Infrared – Principles of Measurement.
In: *The Philosophical Magazine*
46 (1955), S. 222–234
- [18] BECHINGER, C.
persönliche Auskunft, Universität Konstanz
- [19] BECHINGER, C. ; GRÜNBERG, H.-H. von ; LEIDERER, P.:
Entropische Kräfte – Warum sich repulsiv wirkende Teilchen anziehen können.
In: *Physikalische Blätter*
55 (1999), S. 53–56
- [20] BECHINGER, C. ; RUDHARDT, D. ; LEIDERER, P.:
Understanding Depletion Forces beyond Entropy.
In: *Physical Review Letters*
83 (1999), S. 3960–3963
- [21] BERGMAN, D.J.:
The Dielectric Constant of a Composite Material – A problem in Classical Physics.
In: *Physics Reports (Section C of Physics Letters)*
43 (1978), S. 377–407
- [22] BESOCKE, K.:
An Easily Operable Scanning Tunneling Microscope.
In: *Surface Science*
181 (1987), S. 145–153
- [23] BIRCH, J.R. ; DROMEY, J.D.:
The Optical Constants of some Common Low-Loss Polymers Between 4 and 40 cm⁻¹.
In: *Infrared Physics*
21 (1981), S. 225–228
- [24] BJERKE, A.E. ; GRIFFITHS, P.R.:
Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy of p-Nitrothiophenol on Vapor-Deposited Platinum Films.
In: *Applied Spectroscopy*
56 (2002), S. 1275–1280
- [25] BORCHARDT-OTT, W.:

- Kristallographie : eine Einführung für Naturwissenschaftler.*
4., vollst. überarb. Auflage.
Heidelberg, Berlin : Springer-Verlag, 1993. –
ISBN 3-540-56678-3
- [26] BORN, M. ; WOLF, E.:
Principles of Optics.
siebte, erweiterte Auflage.
Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1999. –
ISBN 0-521-64222-1
- [27] BROWN, C.W. ; LI, Y.L. ; SELENBINDER, J.A. ; PIVARNIK, P. ; RAND, A.G. ; LETCHER, S.V. ; GREGORY, O.J. ; PLATEK, M.J.:
Immunoassays Based on Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy.
In: *Analytical Chemistry*
70 (1998), S. 2991–2996
- [28] BRUGGEMAN, D.A.G.:
Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen.
In: *Annalen der Physik*
24 (1935), S. 636–679
- [29] BURMEISTER, F. ; SCHÄFLE, C. ; KEILHOFER, B. ; BECHINGER, C. ; BONEBERG, J. ; LEIDERER, P.:
From Mesoscopic to Nanoscopic Surface Structures: Lithography with Colloid Monolayers.
In: *Advanced Materials*
10 (1998), S. 495–497
- [30] BURMEISTER, F. ; SCHÄFLE, C. ; MATTHES, Th. ; BÖHMISCH, M. ; BONEBERG, J. ; LEIDERER, P.:
Colloid Monolayers as Versatile Lithographic Masks.
In: *Langmuir*
13 (1997), S. 2983–2987
- [31] BUSKÜHL, M. ; KORTE, E.H.:
Infrared-Optical Properties of Vapour Deposited Metal Films.
In: *Fresenius Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*
374 (2002), S. 672–675
- [32] BUSKÜHL, M. ; KORTE, E.H. ; RÖSELER, A.:
Infrarotoptische Eigenschaften von Au-Inselfilmen.
In: *11. Tagung Festkörperanalytik, Kurzreferateband*
Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppen Analytische Chemie, Festkörperchemie und Materialforschung, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Juni 2001, S. 131

- [33] BYKOV, V.A.:
Langmuir-Blodgett Films and Nanotechnology.
In: *Biosensors and Bioelectronics*
11 (1996), S. 923–932
- [34] CAI, W.-B. ; AMANO, T. ; OSAWA, M.:
A Comparison of Surface-Enhanced Infrared and Surface-Enhanced Raman Spectra of Pyrazine Adsorbed on Polycrystalline Gold Electrodes.
In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*
500 (2001), S. 147–155
- [35] CAI, W.-B. ; WAN, L.-J. ; NODA, H. ; HIBINO, Y. ; ATAKA, K. ; OSAWA, M.:
Orientational Phase Transition in a Pyridine Adlayer on Gold(111) in Aqueous Solution Studied by in Situ Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy.
In: *Langmuir*
14 (1998), Nr. 6992–6998
- [36] Carl Zeiss Jena GmbH:
Rastersondenmikroskop Beetle UHV SPM.
Dezember 1996. –
Bedienungsanleitung B 40-500 d
- [37] CEELLEN, W.C.A.N. ; MOEST, B. ; RIDDER, M. de ; ILZENDOORN, L.J. van ; GON, A.W. D. d. ; BRONGERSMA, H.H.:
Ultrathin Au Layers on Si(100): Surface Silicide Formation at Room Temperature.
In: *Applied Surface Science*
134 (1998), S. 87–94
- [38] Dataphysics:
DCAT 11/DCAT 11HR: Dynamische Kontaktwinkelmessgeräte und Tensiometer. –
<http://www.dataphysics.de/pdf/Dcat11.d.pdf>
- [39] DENKOV, N.D. ; VELEV, O.D. ; KRALCHEVSKY, P.A. ; IVANOV, I.B. ; YOSHIMURA, H. ; NAGAYAMA, K.:
Mechanism and Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates.
In: *Langmuir*
8 (1992), S. 3183–3190
- [40] DETEMPLE, R.:
Optimierung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption erzeugt durch inhomogene Edelmetallfilme, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule zu Aachen, Diplomarbeit, 1998

- [41] Digital Instruments:
Digital Instruments, the World Leader in Scanning Probe Microscopes (B01). –
<http://www.di.com>
- [42] Digital Instruments:
Dimension 3100 Scanning Probe Microscope, The Most Versatile SPM Ever Manufactured (B07). –
http://www.di.com/Brochures/B07_D3100.pdf
- [43] Digital Instruments:
NanoScope IIIa, Scanning Probe Microscope Controller (DS05). –
<http://www.di.com/Data%20Sheets/DS05%20NS3A.pdf>
- [44] DIMITROV, A.S. ; NAGAYAMA, K.:
Continues Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces.
In: *Langmuir*
12 (1996), S. 1303–1311
- [45] FURSTNER, R. ; NEINHUIS, C. ; BARTHLOTT, W.:
Der Lotus-Effekt: Selbstreinigung mikrostrukturierter Oberflächen.
In: *Nachrichten aus der Chemie*
48 (2000), S. 24–28
- [46] GEIGER, J.:
Hyphenated Techniques of Chromatography and Infrared Spectroscopy for Analysis of Biogenic Hydrocarbons and their Oxidation Products in the Atmosphere: The Gas Phase Reaction of α -Pinene with Ozone as an Example, Humboldt-Universität zu Berlin, Dissertation, 2000
- [47] GIACOMO, P.:
The Michelson Interferometer.
In: *Mikrochimica Acta*
III (1987), S. 19–31
- [48] GÜNZLER, H. ; HEISE, H.M.:
IR-Spektroskopie – Eine Einführung.
dritte, neubearbeitete Auflage.
Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996. –
ISBN 3-527-28759-0
- [49] GOLDENBERG, L.M. ; WAGNER, J. ; STUMPE, J. ; PAULKE, B.-R. ;
GÖRNITZ, E.:
Optical Properties of Ordered Arrays of Large Latex Particles.
In: *Physica E* . –
befindet sich im Druck

- [50] GOLDENBERG, L.M. ; WAGNER, J. ; STUMPE, J. ; PAULKE, B.-R. ; GÖRNITZ, E.:
Ordered Arrays of Large Latex Particles Organized by Vertical Deposition.
In: *Langmuir*
18 (2002), S. 3319–3323
- [51] GOLDENBERG, L.M. ; WAGNER, J. ; STUMPE, J. ; PAULKE, B.-R. ; GÖRNITZ, E.:
Simple Method for the Preparation of Colloidal Particle Monolayers at the Water/Alkane Interface.
In: *Langmuir*
18 (2002), S. 5627–5629
- [52] GREENLER, R.G.:
Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques.
In: *The Journal of Chemical Physics*
44 (1966), S. 310–314
- [53] GREENSPAN, L.:
Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions.
In: *Journal of Research*
81A (1977), S. 89–96
- [54] HAN, H.S. ; HAN, S.W. ; JOO, S.W. ; KIM, K.:
Adsorption of 1,4-Phenylene Diisocyanide on Silver Investigated by Infrared and Raman Spectroscopy.
In: *Langmuir*
15 (1999), S. 6868–6874
- [55] HARTSTEIN, A. ; KIRTLEY, J.R. ; TSANG, J.C.:
Enhancement of the infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers.
In: *Physical Review Letters*
45 (1980), S. 201–204
- [56] HATTA, A. ; OHSHIMA, T. ; SUËTAKA, W.:
Observation of the Enhanced Infrared Absorption of p-Nitrobenzoate on Ag Island Films with an ATR Technique.
In: *Applied Physics A*
29 (1982), S. 71–75
- [57] HATTA, A. ; Y.SUZUKI ; SUËTAKA, W.:
Infrared Absorption Enhancement of Monolayer Species on Thin Evaporated Ag Films by Use of a Kretschmann Configuration: Evidence for Two Types of Enhanced Surface Electric Fields.
In: *Applied Physics A*

- 35 (1984), S. 135–140
- [58] HAYDEN, B.E.:
Reflection Absorption Infrared Spectroscopy.
In: J.T. YATES, T.E. Madey (Hrsg.): *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces* Bd. 1.
New York : Plenum Press, 1987. –
ISBN 0-306-42505-X, S. 267–344
- [59] HE, L.-T. ; GRIFFITHS, P.R.:
Multilayer Cooperative Chemisorption in Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA) Spectroscopy.
In: HASETH, J.A. de (Hrsg.): *Fourier Transform Spectroscopy: 11th International Conference* Bd. CP430
American Institute of Physics, American Institute of Physics, 1998, S. 602–605
- [60] HEATH, J.R. ; KUEKES, P.J. ; SNIDER, G. S. ; WILLIAMS, R.S.:
A Defect-Tolerant Computer Architecture: Opportunities for Nanotechnology.
In: *Science*
280 (1998), S. 1716–1721
- [61] HEATON, M.G. ; SERRY, F.M.:
Scanning Probe/Atomic Force Microscopy: Technology Overview and Update (AN48).
Santa Barbara, Kalifornien: Digital Instruments. –
<http://www.di.com/AppNotes/PDFs/ANWEB01.pdf>
- [62] HERSCHEL, W.:
Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays.
In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*
90 (1800), S. 284–292
- [63] HESSE, M. ; MEIER, H. ; ZEEH, B.:
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.
vierte, überarbeitete Auflage.
Stuttgart · New York : Georg Thieme Verlag, 1991. –
ISBN 3–13–576104–5
- [64] HIGUCHI, S. ; TAKAYAMA, K. ; GOHSHI, Y. ; FURUYA, K.:
Surface Enhanced Effect on the Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectra of Compounds having a Pyridine Ring.
In: *Spectrochimica Acta B*
54 (1999), S. 205–214
- [65] HOLMAN, H.-Y.N. ; PERRY, D.L. ; HUNTER-CEVERA, J.C.:
Surface-Enhanced Infrared Absorption-Reflectance (SEIRA) Microspectroscopy for Bacteria Localization on Geologic Material Surfaces.

- In: *Journal of Microbiological Methods*
34 (1998), S. 59–71
- [66] ISHIDA, K.P. ; GRIFFITHS, P.R.:
Investigation of Polysaccharide Adsorption on Protein Conditioning
Films by Attenuated Total Reflection Infrared Spectrometry.
In: *Journal of Colloid and Interface Science*
213 (1999), S. 513–524
- [67] JENSEN, T.R. ; DUYNE, R.P. van ; JOHNSON, S.A. ; MARONI, V.A.:
Surface Enhanced Infrared Spectroscopy: A Comparison of Metal Is-
land Films with Discrete and Nondiscrete Surface Plasmons.
In: *Appl. Spectrosc.*
54 (2000), S. 371–377
- [68] JOHNSON, E. ; AROCA, R.:
Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy of Monolayers.
In: *Journal of Physical Chemistry*
99 (1995), S. 9325–9330
- [69] JOHNSON, S.A. ; PHAM, N.-H. ; NOVICK, V.J. ; MARONI, V.A.:
Application of Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy as
a Sensor for Volatile Organic Compounds.
In: *Applied Spectroscopy*
51 (1997), S. 1423–1426
- [70] JONAS, U.:
*Aufbau und Untersuchung von Schichtsystemen aus amphiphilen
Fullerenderivaten, amphiphilen Triphenylenderivaten und selbstorga-
nisierenden quartären Stickstoffverbindungen*, Johannes Gutenberg-
Universität Mainz, Dissertation, 1996
- [71] JONES, R.N.:
Analytical Applications of Vibrational Spectroscopy – A Historical Re-
view.
In: DURIG, J.R. (Hrsg.): *Chemical, Biological and Industrial Applica-
tions of Infrared Spectroscopy*.
Chinchester : Wiley & Sons, 1985. –
ISBN 0-471-90834-7, S. 1–50
- [72] KANG, S.Y. ; JEON, I.C. ; KIM, K.:
Infrared Absorption Enhancement on Silver Colloidal Particles.
In: *Applied Spectroscopy*
52 (1998), S. 278–283
- [73] KATHOLY, S.:
*Strukturaufklärung von Langmuir-Filmen mittels Reflexionsisother-
men*.

- Potsdam, Universität Potsdam, Dissertation, 1999
- [74] KATHOLY, S. ; REICHE, J. ; BREHMER, L.:
Texture of Fatty Acid Langmuir Films Studied by means of Brewster
Angle Reflectometry.
In: *Colloids and Surfaces A*
171 (2000), S. 87–95
- [75] KATHOLY, St.
persönliche Auskunft, Universität Potsdam
- [76] KELLNER, R. ; MIZAIKOFF, B. ; JAKUSCH, M. ; WANZENBÖCK, H.D.
; WEISSENBACHER, N.:
Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy: A New Tool in Chemical
IR Sensing?
In: *Applied Spectroscopy*
51 (1997), S. 495–503
- [77] KÖHLER, M.:
Ätzverfahren in der Mikrotechnik.
Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1998. –
ISBN 3–527–28869–4
- [78] KOHLRAUSCH, F.:
Praktische Physik.
23., neubearbeitete und erweiterte Auflage.
Stuttgart : Teubner, 1986. –
ISBN 3–519–13000–9
- [79] KORTE, E.H. ; JORDANOV, B. ; KOLEV, D. ; TSANKOV, D.:
Total Reflection Prisms as Achromatic IR Retarders.
In: *Applied Spectroscopy*
42 (1988), S. 1394–1400
- [80] KORTE, E.H. ; RÖSELER, A.:
Infrared Spectroscopic Ellipsometry: A Tool for Characterizing Nano-
meter Layers.
In: *Analyst*
123 (1998), S. 647–651
- [81] KORTE, E.H. ; RÖSELER, A. ; BUSKÜHL, M.:
Ellipsometric studies related to surface-enhanced infrared absorption.
In: *Talanta*
53 (2000), S. 9–16
- [82] KRALCHEVSKY, P.A. ; NAGAYAMA, K.:
Capillary Forces between Colloidal Particles.
In: *Langmuir*
10 (1994), S. 23–33

- [83] KRAUTH, O. ; FAHSOLD, G. ; PUCCI-LEHMANN, A.:
IR-Spectroscopy of CO on Iron Ultrathin Films.
In: *Journal of Molecular Structure*
482–483 (1999), S. 237–240
- [84] KUHNE, C. ; STEINER, G. ; FISCHER, W.B. ; SALZER, R.:
Surface Enhanced FTIR Spectroscopy on Membranes.
In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*
360 (1998), S. 750–754
- [85] LEHRER, E.:
Ein Ultrarotspektrograph mit Einrichtung zur direkten Registrierung
des Absorptionsverhältnisses und mit linearer Wellenlängenteilung.
In: *Zeitschrift für technische Physik*
23 (1942), S. 169–176
- [86] LEIBOWITZ, F.L. ; ZHENG, W. ; MAYE, M.M. ; ZHONG, C.-J.:
Structures and Properties of Nanoparticle Thin Films Formed via a
One-Step Exchange–Cross-Linking–Precipitation Route.
In: *Analytical Chemistry*
71 (1999), S. 5076–5083
- [87] LERCHE, K.-H.
persönliche Auskunft, microparticles GmbH, Berlin
- [88] LIDE, D.R. (Hrsg.):
*CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of
Chemical and Physical Data.*
83. Auflage.
Cleveland (Ohio, USA) : Chemical Rubber Company, 2002. –
ISBN 0-8493-0483-0
- [89] LTD, KSV I.:
DIP Coaters.
Helsinki, Finland: . –
<http://www.ksvltd.fi/Literature/Brochures/Dip%20Coaters.pdf>
- [90] LU, Y. ; YIN, Y. ; XIA, Y.:
Three-Dimensional Photonic Crystals with Non-Spherical Colloids as
Building Blocks.
In: *Advanced Materials*
13 (2001), S. 415–420
- [91] MAGONOV, S.N. ; WHANGBO, M.-H.:
Surface Analysis with STM and AFM.
Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996. –
ISBN 3-527-29313-2
- [92] MAROUN, F. ; OZANAM, F. ; CHAZALVIEL, J.-N. ; THEISS, W.:

- In Situ Infrared Investigation of Metals Electrodeposited for SEIRAS.
In: *Vibrational Spectroscopy*
19 (1999), S. 193–198
- [93] MENON, A.K. ; GUPTA, B.K.:
Nanotechnology: A Data Storage Perspective.
In: *NanoStructured Materials*
11 (1999), S. 965–986
- [94] MERKLIN, G.T. ; GRIFFITHS, P.R.:
Effect of Microscopic Surface Roughness in Surface-Enhanced Infrared
Absorption Spectrometry.
In: *Journal of Physical Chemistry B*
101 (1997), S. 5810–5813
- [95] MERKLIN, G.T. ; GRIFFITHS, P.R.:
Influence of Chemical Interactions on the Surface-Enhanced Infrared
Absorption Spectrometry of Nitrophenols on Copper and Silver Films.
In: *Langmuir*
13 (1997), S. 6159–6163
- [96] MERKLIN, G.T. ; HE, L.-T. ; GRIFFITHS, P.R.:
Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectrometry of *p*-
Nitrothiophenol and its Disulfide.
In: *Applied Spectroscopy*
53 (1999), S. 1448–1453
- [97] MICHELETTO, R. ; FUKUDA, H. ; OHTSU, M.:
A Simple Method for the Production of Two-Dimensional, Ordered Ar-
ray of Small Latex Particles.
In: *Langmuir*
11 (1995), S. 3333–3336
- [98] MOORE, D.F. ; MILNE, W.I. ; ODA, S.:
Nanostructured Materials and Devices for Sensors and Electronic Ap-
plications.
In: *Power Engeneering Journal*
13 (1999), S. 89–93
- [99] NAKAO, Y. ; YAMADA, H.:
Enhanced Infrared ATR Spectra of Surface Layers Using Metal Films.
In: *Surface Science*
176 (1986), S. 578–592
- [100] NIEDRIG, Heinz (Hrsg.):
Bergmann · Schaefer – Lehrbuch der Experimentalphysik. Bd. 3: *Optik*.
neunte Auflage.
Berlin und New York : Walter de Gruyter, 1993. –

ISBN 3-11-012973-6

- [101] NIKLASSON, G.A. ; GRANQVIST, C.G.:
Optical Properties and Solar Selectivity of Coevaporated Co-Al₂O₃
Composite Films.
In: *Journal of Applied Physics*
55 (1984), S. 3382-3410
- [102] NISHIKAWA, Y. ; FUJIWARA, K. ; ATAKA, K. ; OSAWA, M.:
Surface-Enhanced Infrared External Reflection Spectroscopy at Low
Reflective Surfaces and Its Application to Surface Analysis of Semi-
conductors, Glasses, and Polymers.
In: *Analytical Chemistry*
65 (1993), S. 556-562
- [103] NISHIKAWA, Y. ; ITO, Y. ; YAMAKAMI, N. ; FUJIWARA, K. ; SHIMA,
T.:
Identification of Subnanometre Surface Layers on Polymer Films by
Surface-Enhanced Infrared Transmission Spectroscopy.
In: *Surface and Interface Analysis*
18 (1992), S. 481-486
- [104] NISHIKAWA, Y. ; NAGASAWA, T. ; FUJIWARA, K. ; OSAWA, M.:
Silver Island Films for Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectros-
copy: Effect of Island Morphology on the Absorption Enhancement.
In: *Vibrational Spectroscopy*
6 (1993), S. 43-53
- [105] NORM DIN 1505 TEIL 2 01.84:
Titelangaben von Dokumenten : Zitierregeln.
:
- [106] NORM DIN 1505 TEIL 3 12.95:
*Titelangaben von Dokumenten : Verzeichnisse zitiierter Dokumente (Li-
teraturverzeichnisse).*
:
- [107] NORRIS, D.J. ; VLASOV, Y.A.:
Chemical Approaches to Three-Dimensional Semiconductor Photonic
Crystals.
In: *Advanced Materials*
13 (2001), S. 371-376
- [108] OSAWA, M.:
Dynamic Processes in Electrochemical Reactions Studied by Surface-
Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS).
In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*
70 (1997), S. 2861-2880

- [109] OSAWA, M. ; ATAKA, K.:
Electromagnetic Mechanism of Enhanced Infrared Absorption of Molecules Adsorbed on Metal Island Films.
In: *Surface Science Letters*
262 (1992), S. L 118–L 122
- [110] OSAWA, M. ; ATAKA, K. ; IKEDA, M. ; UCHIHARA, H. ; NANBA, R.:
Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: Mechanism and Application to Trace Analysis.
In: *Analytical Science*
7 (1991), S. 503–506
- [111] OSAWA, M. ; ATAKA, K. ; YOSHII, K. ; NISHIKAWA, Y.:
Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: The Origin of the Absorption Enhancement and Band Selection Rule in the Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Fine Metal Particles.
In: *Applied Spectroscopy*
47 (1993), S. 1497–1502
- [112] OSAWA, M. ; IKEDA, M.:
Surface-Enhanced Infrared Absorption of p-Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemical Mechanisms.
In: *Journal of Physical Chemistry*
95 (1991), S. 9914–9919
- [113] PACANSKY, J. ; ENGLAND, C. ; WALTMAN, R.J.:
Complex Refractive Indexes for Polymers over the Infrared Spectral Region: Specular Reflection IR Spectra of Polymers.
In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*
25 (1987), S. 901–933
- [114] PALIK, E.-D. (Hrsg.):
Handbook of Optical Constants of Solids. Bd. 1.
New York : Academic Press, 1985. –
ISBN 0–12–544420–6
- [115] PALIK, E.-D. (Hrsg.):
Handbook of Optical Constants of Solids. Bd. 2.
New York : Academic Press, 1991. –
ISBN 0–12–544422–2
- [116] PEÑACORADA, F. ; REICHE, J. ; DIETEL, R. ; ZETZSCHE, T. ; STILLER, B. ; KNOBLOCH, H. ; BREHMER, L.:
Monolayers and Multilayers of Uranyl Arachidate. 2. Influence of the Subphase pH on the Structure and Stability of Langmuir-Blodgett Films.
In: *Langmuir*

- 12 (1996), S. 1351–1356
- [117] PEÑACORADA, F. ; REICHE, J. ; KATHOLY, S. ; BREHMER, L. ; RODRÍGUEZ-MÉNDEZ, M.L.:
Monolayers and Multilayers of Uranyl Arachidate. 1. Study of the Interaction of Dissolved Uranyl Ions with Arachidic Acid Langmuir Monolayers.
In: *Langmuir*
11 (1995), S. 4025–4030
- [118] PRATER, C.B. ; MAIVALD, P.G. ; KJOLLER, K.J. ; HEATON, M.G.:
Probing Nano-Scale Forces with the AFM (AN08).
Santa Barbara, Kalifornien: Digital Instruments. –
http://www.di.com/AppNotes_PDFs/AN08ForceCurve.pdf
- [119] PRATER, C.B. ; MAIVALD, P.G. ; KJOLLER, K.J. ; HEATON, M.G.:
TappingMode™ Imaging: Applications and Technology (AN04).
Santa Barbara, Kalifornien: Digital Instruments. –
http://www.di.com/AppNotes_PDFs/AN04%20TM-GEN.pdf
- [120] REINBERG, A.R.:
Ellipsometer Data Analysis with a Small Programmable Desk Calculator.
In: *Applied Optics*
11 (1972), S. 1273–1274
- [121] RESMI, M.R. ; PRADEEP, T.:
A Versatile and Simple Method for the Preparation of Substrates for Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy of Monolayers.
In: *Journal of Molecular Spectroscopy*
202 (2000), S. 303–305
- [122] RÖMPP, H. (BEGRÜNDER) ; FALBE, J. (Hrsg.) ; REGITZ, M. (Hrsg.):
Römpp Lexikon Chemie.
zehnte und überarbeitete Auflage.
Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1996. –
ISBN 3–131–07830–8
- [123] ROBERTS, G.G.:
Langmuir-Blodgett Films.
New York : Plenum Press, 1990. –
ISBN 0–306–43316–8
- [124] ROEGERS, N.P.G.:
Guide to Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Compounds.
New York : Wiley & Sons, 1994. –
ISBN 0–471–93998–6

- [125] RÖSELER, A.:
–
noch zu veröffentlichen
- [126] RÖSELER, A.:
Spectroscopic Ellipsometry in the Infrared.
In: *Infrared Physics*
21 (1981), S. 349–355
- [127] RÖSELER, A.:
Infrared Spectroscopic Ellipsometry.
erste Auflage.
Berlin : Akademie-Verlag, 1990. –
ISBN 3–05–500623–2
- [128] RÖSELER, A.:
Spektroskopische Infrarotellipsometrie.
In: GÜNZLER, H. (Hrsg.) ; BAHADIR, A.M. (Hrsg.) ; BORSODORF, R. (Hrsg.) ; DANZER, K. (Hrsg.) ; FRESENIUS, W. (Hrsg.) ; GALENSA, R. (Hrsg.) ; HUBER, W. (Hrsg.) ; LÜDERWALD, I. (Hrsg.) ; SCHWEDT, G. (Hrsg.) ; TÖLG, G. (Hrsg.) ; WISSER, H. (Hrsg.): *Analytiker Taschenbuch* Bd. 14.
Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1996, S. 89–130
- [129] RÖSELER, A. ; DIETEL, R. ; KORTE, E.H.:
Characterizing Langmuir-Blodgett Layers by Infrared Ellipsometry.
In: *Microchimica Acta [Suppl.]*
14 (1997), S. 657–659
- [130] RÖSELER, A. ; KORTE, E.H.:
Infrared-Optical Characterization of Metallic Island Films.
In: *Applied Spectroscopy*
51 (1997), S. 902–903
- [131] RÖSELER, A. ; KORTE, E.H.:
Gold Island Films as Seen by Infrared Ellipsometry.
In: HASETH, J.A. de (Hrsg.): *Fourier Transform Spectroscopy: 11th International Conference* Bd. CP430
American Institute of Physics, American Institute of Physics, 1998, S. 623–626
- [132] RÖSELER, A. ; KORTE, E.H.:
Infrared ellipsometric Analysis of Organic Film-On-Substrate Samples.
In: *Thin Solid Films*
313–314 (1998), S. 708–712
- [133] RÖSELER, A. ; KORTE, E.H.:
The Optical Constants of Metallic Island Films as Used for Surface Enhanced Infrared Absorption.

- In: *Thin Solid Films*
313–314 (1998), S. 732–736
- [134] RÖSELER, A. ; KORTE, E.H.:
Surface Enhanced Infrared Absorption Observed with Attenuated Total
Reflection (ATR-SEIRA): Modeling the Optical Response.
In: *Fresenius Journal Analytical Chemistry*
362 (1998), S. 51–57
- [135] RÖSELER, A. ; KORTE, E.H.:
Infrared Spectroscopic Ellipsometry.
In: J.M. CHALMERS, P.R. G. (Hrsg.): *Handbook of Vibrational Spec-*
troscopy Bd. 2.
Chichester : Wiley & Sons, 2002. –
ISBN 0-471-98847-2, S. 1065 – 1090
- [136] RUDHARDT, D. ; BECHINGER, C. ; LEIDERER, P.:
Direct Measurment of Depletion Potetials in Mixtures of Colloids and
Nonionic Polymers.
In: *Physical Review Letters*
81 (1994), S. 1330–1333
- [137] RUDHARDT, D. ; BECHINGER, C. ; LEIDERER, P.:
Entropic Interactions in Mixtures of Colloids and Non-Ionic Polymers.
In: *Progress in Colloid and Polymer Science*
112 (1999), S. 163–167
- [138] RUDHARDT, D. ; BECHINGER, C. ; LEIDERER, P.:
Repulsive Depletion Interactions in Colloid-Polymer Mixtures.
In: *Journal of Physics: Condensed Matter*
11 (1999), S. 10073–10078
- [139] RUSSELL, P. ; BATCHELOR, D. ; THORNTON, J.:
SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Sur-
face Investigations (AN46).
Santa Barbara, Kalifornien: Digital Instruments. –
<http://www.di.com/AppNotes/PDFs/AN46%20SEMAFM.pdf>
- [140] SALZER, R. ; KUHNE, C. ; STEINER, G. ; FISCHER, W.B.:
Investigation of Functionalized Biomembranes by ATR-SEIRA Spec-
troscopy with Polarized Light.
In: ALFANO, R.R. (Hrsg.): *Optical Biopsy II* Bd. 3250
Spie – The International Society for Optical Engineering, Spie – The
International Society for Optical Engineering, 1998, S. 96–100
- [141] SATO, S. ; SUZUKI, T.:
Study of Surface-Enhanced IR Absorption Spectroscopy Over Evapo-
rated Au Films in an Ultrahigh Vacuum System.

- In: *Applied Spectroscopy*
51 (1997), S. 1170–1175
- [142] SCHADE, U.
persönliche Auskunft, Charité, Berlin, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Institutsteil Berlin
- [143] SCHILLER, S. ; HEISIG, U.:
Bedampfungstechnik – Verfahren, Einrichtungen, Anwendungen.
erste Auflage.
Berlin : VEB Verlag Technik, 1975
- [144] SEELENBINDER, J.A. ; BROWN, C.W. ; PIVARNIK, P. ; RAND, A.G.:
Colloidal Gold Filtrates as Metal Substrates for Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy.
In: *Analytical Chemistry*
71 (1999), S. 1963–1966
- [145] SEELENBINDER, J.A. ; BROWN, C.W. ; URISH, D.W.:
Self-Assembled Monolayers of Thiophenol on Gold as a Novel Substrate for Surface-Enhanced Infrared Absorption.
In: *Applied Spectroscopy*
54 (2000), S. 1762–1768
- [146] SENNETT, R.S. ; SCOTT, G.D.:
The Structure of Evaporated Metall Films and Their Optical Properties.
In: *Journal of the Optical Society of America*
40 (1950), S. 203–211
- [147] SHANKER, R.M. ; AHMED, I. ; BOURASSA, P.A. ; CAROLA, K.V.:
An in vitro Technique for Measuring Contact Angles on the Corneal Surface and its Application to Evaluate Corneal Wetting Properties of Water Soluble Polymers.
In: *International Journal of Pharmaceutics*
119 (1995), S. 149–163
- [148] SHUL, R.J. ; PEARTON, S.J.:
Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques.
Berlin : Springer Verlag, 2000. –
ISBN 3–540–66772–5
- [149] SÁNCHEZ-CÓRTEZ, S. ; DOMINGO, C. ; GARCÍA-RAMOS, J.V. ; AZNÁREZ, J.A.:
Surface-Enhanced Vibrational Study (SEIR and SERS) of Dithiocarbamate Pesticides on Gold Films.
In: *Langmuir*
17 (2001), S. 1157–1162

- [150] SPATZ, J.P. ; MÖLLER, M. ; ZIEMANN, P.:
Nanolithographie mit selbstorganisierenden Masken.
In: *Physikalische Blätter*
55 (1999), S. 49–52
- [151] SPATZ, J.P. ; ROESCHER, A. ; MÖLLER, M.:
Gold Nanoparticles in Micellar Poly(styrene)-b-Polyethylene Oxide
Films – Size and Interparticle Distance Control in Monoparticulate
Films.
In: *Advanced Materials*
8 (1996), S. 337–340
- [152] STEINER, G. ; PHAM, N.-H. ; KUHNE, C. ; SALZER, R.:
Surface Plasmon Resonance within Ion Implanted Silver Clusters.
In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*
362 (1998), S. 9–14
- [153] STIETZ, F. ; TRÄGER, F.:
Monodisperse Metallcluster auf Oberflächen.
In: *Physikalische Blätter*
55 (1999), S. 57–60
- [154] Tencor Instruments:
M-GAGE 200/300; SONOGAGE 200/300.
038814 Rev. E.
Juni 1989
- [155] THEISS, W.:
The Use of Effective Medium Theories in Optical Spectroscopy.
In: HELBIG, R. (Hrsg.): *Festkörperprobleme – Advances in Solid State
Physics* Bd. 33.
Braunschweig : Vieweg, 1994, S. 149–176
- [156] THEISS, W. ; DETEMPLE, R. ; OZANAM, F.:
Much Without Touch – Conditions for Surface Enhanced Infrared Ab-
sorption.
In: HASETH, J.A. de (Hrsg.): *Fourier Transform Spectroscopy: 11th
International Conference* Bd. CP430
American Institute of Physics, American Institute of Physics, 1998, S.
586–589
- [157] VEDAM, K.:
Spectroscopic Ellipsometry: A Historical Overview.
In: *Thin Solid Films*
313–314 (1998), S. 1–9
- [158] VOGEL, Helmut (Hrsg.):
Gerthsen Physik.

19.
Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1997. –
ISBN 3-540-62988-2
- [159] WAN, L.-J. ; TERASHIMA, M. ; NODA, H. ; OSAWA, M.:
Molecular Orientation and Orderd Structure of Benzenethiol Adsorbed
on Gold(111).
In: *Journal of Physical Chemistry B*
104 (2000), S. 3563–3569
- [160] WANZENBÖCK, H.D. ; EDL-MIZAIKOFF, B. ; FRIEDBACHER, G. ;
GRASSERBAUER, M. ; KELLNER, R. ; ARNTZEN, M. ; LUYVEN, T.
; THEISS, W. ; GROSSE, P.:
Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRA) Using
Multireflection ATR-Elements.
In: *Mikrochimica Acta [Suppl.]*
14 (1997), S. 665–667
- [161] WANZENBÖCK, H.D. ; MIZAIKOFF, B. ; WEISSENBACHER, N. ; KELL-
NER, R.:
Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRA) Using
External Reflection on Low-Cost Substrates.
In: *Fresenius Journal Analytical Chemistry*
362 (1998), S. 15–20
- [162] WATANABE, M. ; ZHU, Y. ; UCHIDA, H.:
Oxidation of CO on a Pt-Fe Alloy Electrode Studied by Surface En-
hanced Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy.
In: *Journal of Physical Chemistry B*
104 (2000), S. 1762–1768
- [163] WENZEL, T. ; BOSBACH, J. ; GOLDMANN, A. ; STIETZ, F. ; TRÄGER,
F.:
Shaping Nanoparticles and Their Optical Spectra with Photons.
In: *Applied Physics B*
69 (1999), S. 513–517
- [164] WENZEL, T. ; BOSBACH, J. ; STIETZ, F. ; TRÄGER, F.:
In Situ Determination of the Shape of Supported Silver Clusters During
Growth.
In: *Surface Science*
432 (1999), S. 257–264
- [165] WESSEL, H.:
Die Benetzbarkeit von Glas durch Wasser und ihre Messung nach dem
Kontaktwinkelverfahren.
In: *Silikattechnik*
4 (1953), S. 59–63

- [166] WIEGAND, M.:
Auswirkungen einer Plasmabehandlung auf die Eigenschaften des Niedertemperatur-Waferbondens monokristalliner Siliziumoberflächen,
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 2001. –
http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/01/01H162/of_index.htm
- [167] WOLFFENBUTTEL, R.F.:
Low-Temperature Intermediate Au–Si Wafer Bonding; Eutectic or Silicide Bond.
In: *Sensors and Actuators A*
62 (1997), S. 680–686
- [168] WOLTER, H.:
Optik dünner Schichten.
In: *Grundlagen der Optik* Bd. XXIV.
Berlin : Springer Verlag, 1956, S. 461–554
- [169] XIA, Y. ; GATES, B. ; YIN, Y. ; LU, Y.:
Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications.
In: *Advanced Materials*
12 (2000), S. 693–713
- [170] YANG, J. ; CHEN, S.-H.:
Development of Electrode-less Plating Method for Silver Film Preparation for Surface-Enhanced Infrared Absorption Measurements.
In: *Applied Spectroscopy*
55 (2001), S. 399–406
- [171] ZHANG, J. ; YU, H.-Z. ; ZHAO, J. ; LIU, Z.-F. ; LI, H.-L.:
SEIR and SERS of an Azobenzene Acid Monolayer on Silver Island Films.
In: *Applied Spectroscopy*
53 (1999), S. 1305–1308
- [172] ZHANG, J. ; ZHAO, J. ; HE, H. ; ZHANG, H. ; LI, H. ; LUI, Z.:
Studies on the Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy of Langmuir-Blodgett Monolayers of Azobenzene Carboxylic Acid on Silver Island Films.
In: *Langmuir*
14 (1998), S. 5521–5525
- [173] ZHANG, J. ; ZHAO, J. ; HE, H.X. ; LI, H.L. ; LUI, Z.F.:
Surface-Enhanced Infrared Spectra of Azobenzene LB Monolayers on Silver Island Film.
In: *Thin Solid Films*
327–329 (1998), S. 287–290

- [174] ZHANG, Z. ; IMAE, T.:
Study of Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: 1. Dependence of the Enhancement on Thickness of Metal Island Films and Structure of Chemisorbed Molecules.
In: *Journal of Colloid and Interface Science*
233 (2001), S. 99–106
- [175] ZHANG, Z. ; IMAE, T.:
Study of Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: 2. Large Enhancement Achieved through Metal–Molecule–Metal Sandwich Configuration.
In: *Journal of Colloid and Interface Science*
233 (2001), S. 107–111
- [176] ZHAO, J. ; ZHANG, J. ; HE, H.-X. ; LI, H.-L. ; LIU, Z.-F.:
Enhanced Infrared Spectra of Azobenzene Carboxylic Acid LB Monolayer on Discontinuous Silver Film.
In: *Chemical Physics Letters*
278 (1997), S. 220–224
- [177] ZIMBA, C.G. ; RABOLT, J.F.:
Parametric Optimization of Waveguide Raman Spectroscopy in the Near-Infrared.
In: *Thin Solid Films*
206 (1991), S. 388–393

Lebenslauf

Name:	Martin Buskühl
geboren am:	20.07.1969 in Mülheim a. d. Ruhr
Adresse:	Hohenzollerndamm 93a, 14199 Berlin
Schulbildung:	1976 – 1980 Grundschulen in Hochdahl (bei Düsseldorf) und Münster/Westfalen 1980 – 1989 Gymnasium Paulinum in Münster 22.05.1989 Abitur
Oktober 1989 – September 1996	<ul style="list-style-type: none"> • Chemiestudium an der Westfälischen Wilhelms-Universität (WWU) zu Münster • Diplomarbeit am Institut für Atmosphärische Chemie des Forschungszentrums Jülich (FZJ): „Optimierung eines Gaschromatographen und anschließende Bestimmung und Interpretation des Konzentrationsverlaufes von Peroxyacetylnitrat in der Luft während der Meßkampagne ARCTOC auf Spitzbergen“ (ARCTOC: <i>ARC</i>tic <i>Tropo</i>spheric <i>O</i>zone <i>C</i>hemistry) • Teilnahme an der internationalen Meßkampagne ARCTOC in Ny Ålesund auf Spitzbergen
Oktober 1996 – März 1998	Zusatzstudien in den Fächern Geophysik, Landschaftsökologie (Schwerpunkte Wetter/Klima und regenerative Energiequellen) und Jura an der WWU Münster
August 1996 – März 1998	Mithilfe beim Aufbau einer neuen Forschungsrichtung (Kontamination von Meereis durch Erdöl) am Institut für Geophysik der WWU Münster
März 1998	<ul style="list-style-type: none"> • Beginn der Dissertation am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Institutsteil Berlin, in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. E.-H. Korte • Thema der Forschungsarbeiten: IR-ellipsometrische Untersuchungen an dünnen Metallfilmen und deren Einfluß auf die oberflächenverstärkte IR-Absorption (SEIRA)
seit Oktober 2002	Gastwissenschaftler am Institut für Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Linscheid

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt, ohne fremde Hilfe verfaßt und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet habe.

Martin Buskühl
25. März 2003